

Untersuchung von Füllprozessen und Strukturen von Polymeren in zylindrischen Nanoporen

Investigation of the filling process and structures of polymers in cylindrical nanopores

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Diplom Physiker Martin Engel aus Darmstadt

November 2009 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut Festkörperphysik

Untersuchung von Füllprozessen und Strukturen von Polymeren in zylindrischen Nanoporen
Investigation of the filling process and structures of polymers in cylindrical nanopores

genehmigte Dissertation von Diplom Physiker Martin Engel aus Darmstadt

1. Gutachten: Professor Dr. Bernd Stühn
2. Gutachten: Professor Dr. Rudolf Feile

Tag der Einreichung: 12.10.2009

Tag der Prüfung: 11.11.2009

Darmstadt — D 17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 13.11.2009

(Martin Engel)

meiner Mutter

Zusammenfassung

In dieser Arbeit geht es um die Auswirkung räumlicher Einschränkung auf Strukturen von Polymeren im Nanometerbereich. Dafür werden Diblock-Copolymere in zylindrischen Nanoporen mit Hilfe der Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) untersucht. Es wird gezeigt, dass sich unter dem Einfluss der räumlichen Einschränkung der Nanoporen eine abweichende Struktur ausbildet als im Volumen der ungestörten Probe.

Zudem wird das Fließverhalten von Homopolymerschmelzen zur Füllung der Nanoporen mit Hilfe von in-situ SAXS-Messungen analysiert. Es zeigen sich dramatische Abweichungen der Füllgeschwindigkeiten im Vergleich zur klassischen Kapillarfüllung.

Diblock-Copolymere zeigen den Effekt der Mikrophasenseparation, welche Strukturbildung auf einer Längenskala im Nanometerbereich zur Folge hat. Mit Hilfe von kalorimetrischen Messungen und temperaturabhängigen SAXS-Experimenten werden in Abhängigkeit der Temperatur die strukturellen Parameter und die Phasenübergangstemperaturen des Diblock-Copolymeren im freien Volumen sehr genau untersucht.

Als Probensystem zur räumlichen Einschränkung werden nanoporöse Materialien mit Hilfe der SAXS charakterisiert, um alle relevanten geometrischen Eigenschaften zu bestimmen. Dafür werden geeignete Modellfunktionen entwickelt, die eine Beschreibung ermöglichen.

Es werden mit Hilfe der SAXS Diblock-Copolymer-gefüllte Nanoporen untersucht, die deutliche Anzeichen von Streubeiträgen aus einer strukturellen Anordnung in den Poren zeigen. Auf der Grundlage der Literatur und den Ergebnissen der vorangegangenen Messungen wird ein weiteres Modell entwickelt, mit dem die neuen Streubeiträge quantitativ untersucht werden können. Dadurch lassen sich Abweichungen der Morphologie im Vergleich zum freien Volumen feststellen. Die räumliche Einschränkung in Form der zylindrischen Nanoporen nimmt deutlichen Einfluss auf die Ausbildung der Mikrophasenstruktur des Diblock-Copolymeren.

The aim of this thesis is to determine the effect of confinement on nanometer-size structures of polymers. For this purpose diblock-copolymers are filled in cylindrical nanopores and measured with the help of small angle X-ray scattering (SAXS). It is shown that under confinement different structures can be found compared to the bulk system.

In addition, the flow behaviour of homopolymers into nanopores is investigated with the help of in-situ SAXS-experiments. There are dramatic deviations of the filling speed compared to classical theoretical predictions.

In the bulk state diblock-copolymers show microphase separation. This leads to well-defined nanometer-size structures. Hence a sample system is investigated closely calorimetric and with the help of temperature dependant SAXS-experiments to determine the structural parameters in dependence of the temperature and phase transition temperatures.

As confining matrices, nanoporous materials are investigated with the help of SAXS to determine all relevant structural parameters. Therefor well-suited model functions are developed to describe the scattering properties of the nanoporous samples.

These nanopores filled with the diblock-copolymer show additional scattering contributions arising from structures of the polymer within the pores. The scattering image is investigated closely according to models of structures motivated by literature and prior measurement results of the samples. Hence the influence of confinement on the resulting microphase-structure in the nanopores is confirmed and analysed quantitatively.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	7
2.1.1	Allgemeines zur Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen an Materie	7
2.1.2	Kleinwinkelstreuung an einer zylindrischen Pore	9
2.1.3	Streuung an einem zweidimensionalen, hexagonalen Gitter	13
2.1.4	Streuung an einer Mischung zweidimensionaler harter Scheibchen	14
2.2	Beschreibung der Füllung zylindrischer Kapillaren mit Flüssigkeiten	15
2.2.1	Kleinwinkelstreuung an einer verdünnten Polymerlösung	17
2.3	Theoretische Grundlagen der Mikrophasenseparation	17
3	Beschreibung der Messapparaturen	
	und der Probensysteme	22
3.1	Beschreibung der Kleinwinkelröntgenstreuapparatur	22
3.2	Anmerkung zu den kalorimetrischen Messungen	24
3.3	Ionensurgeätztes Polycarbonat, ITPC	24
3.4	Nanoporöses Aluminiumoxid, npAlox	26
3.5	Polyisobutylen- <i>block</i> -Poly- ϵ -caprolacton, PIB-b-PECL	28
4	Beschreibung der Durchführung	
	und Diskussion der Messergebnisse	32
4.1	Kalorimetrische Charakterisierung der Polymere	32
4.2	SAXS-Messungen an dem Homopolymer PECL	35
4.3	Viskositätsmessungen an den Homopolymeren PIB und PECL	39
4.4	Kontaktwinkelmessungen der Homopolymere PIB und PECL auf PC	41
4.5	SAXS-Messungen am Diblock-Copolymersystem PIB-b-PECL	42
4.6	Charakterisierung der Geometrie zylindrischer, nanoporöser Materialien mit SAXS	54
4.7	In situ SAXS-Messungen zur Untersuchung des Füllprozesses von PIB und PECL in ITPC	61
4.8	SAXS-Messungen an PIB-b-PECL gefüllten ITPC-Nanoporen	69
5	Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick	79
	Danksagungen	85
A	Anhang	86
A.1	Exakte Parametrisierung des Streuvektors für die Streuung an einem Zylinder	86
A.2	Berechnung des Zylinder-Formfaktors für Spezialfälle	86
A.2.1	Berechnung des Zylinder-Formfaktors für die Streuung in vertikale Detektorrichtung $\alpha = 90^\circ/270^\circ$, γ beliebig	89
A.2.2	Berechnung des Zylinder-Formfaktors für die Streuung in horizontale Detektorrichtung $\alpha = 0^\circ/180^\circ$, $\gamma > 0$	90
A.3	Formfaktor eines Multischalenzyllinders	90

1 Einführung

Diblock-Copolymere bieten eine Fülle interessanter Phänomene. Durch die kovalente Verknüpfung zweier Polymerketten können verschiedene Eigenschaften von Polymeren miteinander kombiniert werden, selbst wenn diese nicht miteinander mischbar sind. Für die Industrie ergibt sich die Möglichkeit beispielsweise einen amphiphilen Charakter in Form eines Additivs z.B. in Schäumen, Ölen Emulsionen u.v.m. zu verwenden. Für diese Arbeit ist insbesondere der Aspekt wichtig, dass ein Diblock-Copolymer einen strukturbildenden Selbstorganisationsprozess, die Mikrophasenseparation, zeigt, wenn zwei nicht mischbare Polymere miteinander verknüpft werden. Denn trotz der Tatsache, dass die beiden Blöcke unverträglich sind, können sie sich aufgrund der kovalenten Bindung nicht makroskopisch trennen, weshalb sich in Abhängigkeit des Volumenverhältnisses beider Blöcke und der Temperatur verschiedene Strukturen im Nanometerbereich ausbilden können. In Kapitel 2.3 werden die theoretischen Grundlagen der Mikrophasenseparation vorgestellt.

Sperrt man ein Diblock-Copolymer in eine räumliche Einschränkung einer vergleichbaren Längenskala, wie jene der Strukturen, so ergibt sich die Frage nach den Auswirkungen auf die resultierenden Strukturen und den Einfluss, den die Einschränkung ausübt. Die Auswirkungen eines solchen Einflusses auf den Glasübergang glasbildender Substanzen ist seit langer Zeit ein breit diskutiertes Feld. Einen Überblick über die verschiedenen Ergebnisse liefert z.B. [36].

Bisherige experimentelle und theoretische Arbeiten von Diblock-Copolymeren in einschränkender Umgebung zeigen einen deutlichen Einfluss auf die Ausbildung der Strukturen und lassen weitere, zum Teil neue Strukturen erwarten [67], [65], [23].

Zur einschränkenden Umgebung im Nanometerbereich eignen sich nanoporöse Materialien wie z.B. Zeolithe, Vycor und orientierte Poren in Silizium (npSi), Aluminiumoxid (npAlox) und ionenspurgeätzte Polymerfilme. Sie finden seit einiger Zeit Anwendung z.B. als Filtermembranen, in Ionentauschern, in der Chromatographie sowie als Katalysatoren. Ionenspurgeätzte Polymerfilme zeichnen sich wie im Falle von npSi und npAlox durch streng parallelen Verlauf der Nanoporen aus, unterscheiden sich jedoch von diesen durch ihre zweidimensional statistische Verteilung. Im Gegensatz dazu sind die Poren in npSi und npAlox lokal auf einem zweidimensional hexagonalen Gitter angeordnet. Streuexperimente zur Charakterisierung der Porenstruktur eignen sich an den statistisch verteilten Poren besonders gut, da durch ihre einfache, wohl definierte Geometrie ohne Korrelation die Streubilder wesentlich einfacher beschreibbar und mit Hilfe von wenigen freien Parametern zu analysieren sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine sichere Methode zu entwickeln Polymere in Nanoporen zu präparieren und strukturelle Beiträge von Diblock-Copolymeren in den Nanoporen zu identifizieren. Um dieses Ziel zu erreichen wurden mit Hilfe der Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) nanoporöse Materialien charakterisiert, um ihre strukturellen Parameter zu bestimmen. Dies wird in Kapitel 4.6 dargestellt. Mit dem ionenspurgeätzten Polycarbonat (ITPC) wurde ein wohl definiertes und gut beschreibbares System quantitativ analysiert, dessen Eigenschaften es für die Verwendung als einschränkende Geometrie besonders gut eignen. Passend zu diesem Probensystem wurde mit dem Polyisobutylen-*block*-Poly- ϵ -Caprolacton (PIB-*b*-PECL) ein Diblock-Copolymer gefunden, das sich wiederum aufgrund seiner strukturellen Eigenschaften und seiner Temperaturabhängigkeit optimal zur Untersuchung in den Nanoporen eignet. Es wurde speziell für diese Arbeit eine systematische Reihe des PIB-*b*-PECL unter Variation der Molekulargewichte synthetisiert. Dieses System wurde kalorimetrisch und mit Hilfe temperaturabhängiger SAXS-Messungen untersucht und eine spezielle Probe sehr genau charakterisiert. Ergebnisse dieser Messungen werden in Kapitel 4.5 vorgestellt und diskutiert. Mit dem ITPC und einem dazu optimal passenden Polymer steht ein sehr gut geeignetes Probensystem zur Verfügung, um strukturelle Beiträge in Nanoporen mit Hilfe von Streuexperimenten zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen.

Die Aufgabe das Polymer in den Nanoporen zu präparieren eröffnete die Möglichkeit, das Fließverhalten von

Polymerschmelzen in dieser einschränkenden Umgebung zu untersuchen. Seit der erstmaligen Herstellung des nanoporösen Glases Vycor in den 1940iger Jahren wurde die Füllung einfacher Flüssigkeiten in Nanoporen untersucht. Es wurden nur geringe Abweichungen im Vergleich zum klassischen Verhalten gefunden. Es gibt jedoch auch Ergebnisse, die einen deutlichen Einfluss sehr kleiner Porengeometrien auf das Fließverhalten und im Falle von Polymerschmelzen auf Segmentrelaxationen zeigen. Arbeiten zu diesem Thema sind bis heute Gegenstand der Forschung. In dieser Arbeit wurde die Füllung von Homopolymerschmelzen der jeweiligen Blöcke des Diblock-Copolymers, das PIB einerseits und das PECL andererseits, mit Hilfe von in-situ SAXS-Messungen beobachtet. Die Füllung vollzieht sich aufgrund der Kapillarkräfte. Dabei sind die Nanoporen horizontal orientiert. Um die zeitabhängige Streuintensität im Verlauf des Füllprozesses theoretisch beschreiben zu können, wurde eine Modellfunktion entwickelt, die die klassische Zeitabhängigkeit des \sqrt{t} -Gesetzes mit der Streufunktion einer zylindrischen Kapillare kombiniert. Damit konnten die Messkurven sehr gut beschrieben werden, gleichwohl dramatische Abweichungen der Füllgeschwindigkeit im Vergleich zu den klassischen Füllexperimenten festgestellt wurden. Die Ergebnisse werden zusammen mit einer ausführlichen Diskussion der Literatur in Kapitel 4.7 präsentiert.

Um eine quantitative Beschreibung des Füllprozesses durchführen zu können, müssen die Werte einiger materialabhängiger Größen bekannt sein. Hierfür wurde der Kontaktwinkel, die Oberflächenspannung und die Viskosität gemessen oder aus der Literatur entnommen. Ergebnisse dieser Messungen werden in den Kapiteln 4.3 und 4.4 dargestellt und bei der Beschreibung der Proben in Kapitel 3.5 zusammengefasst.

Mit der Möglichkeit die ITPC-Nanoporen mit Polymerschmelzen definiert zu füllen, konnten Diblock-Copolymere darin präpariert und mit Hilfe der SAXS bezüglich neuer Streubeiträge untersucht werden. Hierfür wurde ein neues Streumodell auf der Grundlage der Literatur und der Ergebnisse der vorangegangenen Messungen entwickelt, mit dessen Hilfe die neuen Streubeiträge quantitativ untersucht werden können. Dadurch lassen sich Abweichungen der Morphologie im Vergleich zum ungestörten Volumen feststellen.

Im folgenden Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der Kleinwinkelröntgenstreuung mit Schwerpunkt auf die Streuung an einer zylindrischen Pore beschrieben. Details, womit einzelne Rechenschritte besser nachvollzogen werden können, sind im Anhang A dargestellt.

Im darauf folgenden Kapitel 3 werden die Messapparatur der SAXS-Experimente und die Eigenschaften der nanoporösen Materialien und Polymere beschrieben.

In Kapitel 4 werden in verschiedenen Abschnitten die oben angesprochenen Experimente und ihre Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Hierzu wird jeweils zunächst die Durchführung der Messungen erläutert.

Das Kapitel 5 bildet nochmals eine zusammenfassende Diskussion der Messergebnisse und gibt einen Ausblick auf Experimente, die sich aufgrund der vorgestellten Ergebnisse anbieten.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst Grundlagen der Streutheorie mit Schwerpunkt auf Kleinwinkelstreuung erläutert. Dann werden Modellgleichungen zur Beschreibung der Streuung an zylindrischen Poren und deren mögliche strukturelle Anordnung entwickelt und diskutiert. Des Weiteren wird die klassische Theorie des Fließverhaltens von Flüssigkeiten in zylindrischen Kapillaren hinsichtlich der Beschreibung der später vorgestellten Messungen dieser Arbeit dargestellt. Abschließend wird die Theorie der Mikrostrukturbildung durch Selbstorganisation bei Diblock-Copolymeren, die Mikrophasenseparation, von den Grundlagen motiviert und nahe an dem in dieser Arbeit verwendeten Probensystem diskutiert.

2.1 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Kleinwinkelröntgenstreuung (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) stellt in dieser Arbeit die Hauptmessmethode dar. Die genaue Kenntnis des Zusammenhanges zwischen der Struktur der Probe und dem verwendeten Modell der Streufunktion ist essentiell für das Verständnis der physikalischen Hintergründe. In den folgenden Abschnitten soll vor allem der Zusammenhang zwischen den mathematischen Eigenschaften der Modellfunktion, die mit bestimmten Parametern verbunden sind, und den diesbezüglichen physikalischen Eigenschaften der Probe geknüpft werden. Dabei handelt es sich zum Einen um zylindrisch geformte Poren mit und ohne räumlicher Korrelation zueinander (Probensystem der nanoporösen Materialien). Zum Zweiten geht es um die theoretische Beschreibung von Streubeiträgen, die sowohl aus der Streuung an Diblock-Copolymeren im gemischten als auch im mikrophasen-separierten Zustand resultieren (Diblock-Copolymer Proben).

2.1.1 Allgemeines zur Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen an Materie

Die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie geschieht über die elektromagnetische Kraft. Das Photon stellt ein periodisch oszillierendes, elektrisches Feld dar, mit welchem die elektrisch geladenen Teilchen der Probe, die Elektronen und Protonen, wechselwirken. Dabei regt eine einfallende ebene Welle mit Amplitude A_0 , Wellenvektor $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ und Wellenlänge λ_0 diese Teilchen zu erzwungenen Schwingungen mit gleicher Frequenz und dadurch mittels Dipolstrahlung zur Emission von Kugelwellen an. Die Interferenz, die sich aus der Summation der Amplituden der Kugelwellen ergibt, wird mit der Amplitude $A(\vec{q})$ und dem Wellenvektor \vec{k} beschrieben. Die daraus resultierende Intensität mit $I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2$ wird im Fernfeld an einem Detektor in Abhängigkeit des Streuwinkels 2θ erfasst. Es wird ein elastischer Streuprozess angenommen, das heißt $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$. Der Streuvektor \vec{q} ist definiert als $\vec{q} := \vec{k} - \vec{k}_0$ (siehe Abbildung 2.1, S.10). Daraus resultiert $|\vec{q}| = 4\pi \sin(\theta)/\lambda_0$. Da die Intensität der gestreuten Strahlung invers von dem Quadrat der Masse des Streuteilchens abhängt, wird im Allgemeinen die Streuung an den Protonen gegenüber der Streuung an den ca. 1840 mal leichteren Elektronen vernachlässigt. Von einer Röntgenröhre, wie sie im Labor üblich ist, erhält man keine bevorzugte Polarisierungsrichtung der erzeugten Strahlung. In diesem Falle ist der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Streuung einer Röntgenwelle an einem freien Elektron $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_e$ durch die Thomson-Streuformel gegeben [47]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_e = \left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} = b_e^2 \quad (2.1)$$

mit der Elementarladung e , der Ruhemasse eines Elektrons m_e und der Lichtgeschwindigkeit c . Die Streulänge b_e ergibt sich demnach mit dem klassischen Elektronenradius $r_e = 2.818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ zu $b_e = r_e \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right)^{1/2}$. Der

differentielle Wirkungsquerschnitt kann als Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, mit der ein Photon von einem freien Elektron in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreut wird. Der totale Wirkungsquerschnitt für die Streuung eines Röntgenphotons an einem Elektron ergibt sich zu $\sigma_{tot,e} = 8/3\pi r_e^2 = 6.65 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2 = 0.665 \text{ barn}$. Aufgrund des sehr geringen Wertes wird die Bornsche Näherung der Einfachstreuung gerechtfertigt, wenn man für ein typisches Probenvolumen 10^{23} bis 10^{24} Elektronen annimmt, an denen ein Röntgenstrahl während seines Durchgangs streuen kann.

Im Folgenden sei auch die Intensität $I(\vec{q})$ als differentieller Wirkungsquerschnitt, das heißt der gestreute Fluss von Kugelwellen normiert auf den einfallenden Fluss der ebenen Wellen, in Einheiten von $[\text{m}^2]$ zu verstehen. Die Kugelwellen, die von den Elektronen in der Probe an den Orten \vec{r}_i emittiert wurden, interferieren zur Streuamplitude $A(\vec{q})$ und werden im Fernfeld in Form der Intensität detektiert. Die Streuintensität ist das Betragsquadrat der Summe aller Streuamplituden, deren relative Phasendifferenz $\Delta\phi_i$ gerade $\vec{q} \cdot \vec{r}_i$ entspricht. Alle anderen Phasenbeziehungen gehen durch die Bildung des Betragsquadrats jedoch verloren, weshalb von der Intensitätsfunktion nicht eindeutig auf eine Elektronenverteilung der Probe geschlossen werden kann. Für die Kleinwinkelstreuung mit ihrem typischen Streuwinkelbereich von wenigen Grad können Längenskalen in der Probe gemessen werden, die auf molekularem Niveau und darüber, d.h. etwa zwischen 1 nm und 100 nm, liegen. Der Atomformfaktor F_A , der die Verteilung der Elektronen eines Atoms angibt, wird daher mit der Anzahl der Elektronen für dieses Atom Z_A genähert. Die Position der Atome und Moleküle in einer Probe kann in guter Näherung kontinuierlich durch ihre Verteilungsfunktion modelliert werden. Diese Verteilung führt zusammen mit der Anzahl der Elektronen pro Atom zur Elektronendichteverteilungsfunktion $\rho_e(\vec{r})$.

Da die Streuamplitude aus der phasenrichtigen Summation der Kugelwellen entsteht, kann diese in der kontinuierlichen Näherung mit einer Fouriertransformation des Kontrastes der Elektronendichteverteilungsfunktion beschrieben werden.

$$A(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} b_e \Delta\rho_e(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (2.2)$$

Zur beobachtbaren Streuintensität mit Streuvektoren $|\vec{q}| > 0$ trägt nur der Elektronendichtekontrast $\Delta\rho_e(\vec{r}) = \rho_e(\vec{r}) - \rho_{\min}$ bei, mit $\rho_{\min} = \min(\rho_e(\vec{r}))$ der niedrigsten Elektronendichte des Streuvolumens. Denn dieser kleinste Wert der Elektronendichte bildet einen konstanten Untergrund und kann formal von der Integration separiert werden. Die Fouriertransformierte dieses Anteils ist $\delta(\vec{q})$ und resultiert in der Vorwärtsstreuung, die unbeobachtbar mit dem Primärstrahl zusammenfällt.

Die gesamte Elektronendichteverteilungsfunktion, kann in zwei Anteile aufgespalten werden.

$$\rho(\vec{r}) = \rho_F(\vec{r}) \otimes \rho_S(\vec{r}) \quad (2.3)$$

wobei $\rho_F(\vec{r})$ die Verteilung der Elektronendichte der Form gleicher Teilchen, z.B. einen Zylinder, und $\rho_S(\vec{r})$ die Verteilung der Positionen dieser Teilchen angibt, sofern es eine beschreibbare Korrelation zueinander gibt. In der Sprache der Kristallographie ausgedrückt, in der die Elektronendichteverteilung ein Kristall beschreibt, steht $\rho_S(\vec{r})$ für das Gitter und $\rho_F(\vec{r})$ für die Basis. Nimmt man den Faltungssatz zu Hilfe, so lässt sich die Streuamplitude als Produkt beider Beiträge ausdrücken.

$$A(\vec{q}) = A_F(\vec{q}) \cdot A_S(\vec{q}) \quad (2.4)$$

mit $A_F(\vec{q})$ für den Streuamplitudenbeitrag der Form und $A_S(\vec{q})$ für den Beitrag der Korrelation bzw. der Struktur. Damit ergibt sich für die gestreute Intensität nach dem Betragsquadrat

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 = S(\vec{q}) \cdot |A_F(\vec{q})|^2 \quad (2.5)$$

wobei sich der Beitrag der Struktur in der Strukturfunktion $S(\vec{q})$ wiederfindet. Gleichung 2.5 drückt aus, dass die Intensitätsmaxima von der Strukturfunktion vorgegeben werden, wobei sich deren relative Höhe aus der Modulation des Beitrages aus der Form ergibt.

Die Streuung findet in der Regel an einem makroskopischen Volumenausschnitt der Probe V_p statt, der durch die Kollimation und folglich durch das Querschnittprofil des Primärstrahls und der Probendicke bestimmt wird. Zudem liegt eine typische Messdauer für Laboranlagen im Bereich von mehreren Minuten bis zu Stunden je nach Streukraft der Probe. Deshalb stellt die gestreute Intensität stets ein Ensemble- und Zeitmittel der Probe dar. Dies hat zur Folge, dass sich die zur Streuung beitragenden mittleren Längenskalen und ihre Verteilungsfunktionen, wie z.B. der mittlere Radius von zylindrischen Poren, im Streubild widerspiegeln. Dadurch ergibt sich die allgemeine Streuintensität der Probe [21]

$$\langle I(\vec{q}) \rangle = (b_e \cdot \Delta\rho_e \cdot V_p)^2 \cdot \tilde{N} \cdot (\langle F(\vec{q}) \rangle^2 S(\vec{q}) + \langle F(\vec{q})^2 \rangle - \langle F(\vec{q}) \rangle^2) \quad (2.6)$$

mit der dimensionslosen Funktion $F(\vec{q}) = A_F(\vec{q}) / b_e \Delta\rho_e V_F$, die als Formfaktor bezeichnet wird. V_F ist dabei das mittlere Volumen eines streuenden Teilchens mit der Anzahl der Elektronen in diesem Volumen $N_e = \rho_e V_F$. Anschaulich ergibt sich aus Gleichung 2.6, dass das Probenensemble mit dem mittleren Formfaktor und dem Strukturfaktor streut. Durch die Abweichungen vom mittleren Formfaktor entsteht ein q -abhängiger Untergrund $\langle F(\vec{q})^2 \rangle - \langle F(\vec{q}) \rangle^2$, der als Lauestreuung bezeichnet wird. Des Weiteren wird die Intensität durch den Elektronendichtekontrast $\Delta\rho_e(\vec{r})$, das Probenvolumen V_p und die Anzahl der streuenden Teilchen \tilde{N} , die mit dem Formfaktor $F(\vec{q})$ beschrieben werden, bestimmt.

2.1.2 Kleinwinkelstreuung an einer zylindrischen Pore

In diesem Abschnitt wird die allgemeine Streutheorie weiter explizit auf das Beispiel der Streuung an einem Zylinder oder an einer zylindrischen Pore bezogen. Es wird hierfür der entsprechende Formfaktor entwickelt (siehe auch [13]). Abbildung 2.1 zeigt die Streugeometrie für diesen Fall.

Nach dem Babinetschen Prinzip kann nicht unterschieden werden ob die Streuung an einem Zylinder oder an einer zylindrischen Pore in einer Matrix konstanter Elektronendichte stattfindet, da der Elektronendichtekontrast quadratisch zur Intensität beiträgt.

Der Formfaktor kann nach Gleichung 2.2 ausgerechnet werden, wobei sich aus Symmetriegründen für dieses Beispiel das zylindrische Koordinatensystem anbietet. Die Elektronendichteverteilung beschreibt die geometrische Form eines Zylinders mit einer konstanten Elektronendichte außerhalb des Zylinders $\rho_{\min} = 0$ und innerhalb des Zylinders ρ_0 . Dies kann mit Hilfe der Heaviside-Funktion ausgedrückt werden $\Delta\rho_e(\vec{r}) = \rho_0 \cdot \Theta(L/2 - |z|) \cdot \Theta(R - \rho)$, womit für den Formfaktor folgt

$$F(\vec{q}) = \frac{A(\vec{q})}{\rho_0 b_e V_{\text{Zylinder}}} = \frac{1}{\pi R^2 L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^R \int_0^{2\pi} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'} \rho' d\phi d\rho' dz \quad (2.7)$$

mit den Zylinderkoordinaten ρ', ϕ und z eines Koordinatensystems, das bezüglich des Zylinders fest ist (siehe Abbildung 2.1). Anhand dieser Streugeometrie ergibt sich die exakte Parametrisierung des Streuvektors $\vec{q} =$

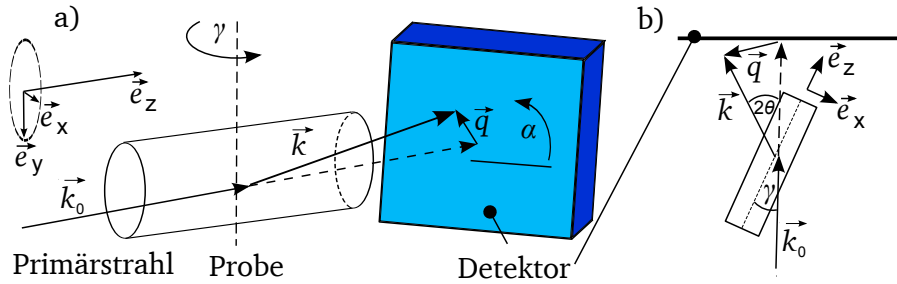


Abbildung 2.1: Skizze der Streugeometrie a) Sicht von der Seite: Der einfallende Strahl \vec{k}_0 wird an der Position \vec{r} gestreut und trifft als gestreute Welle im Fernfeld \vec{k} auf den Detektor. Das Koordinatensystem wird bezüglich des Zylinders fixiert und rotiert mit dem Zylinder um den Winkel γ . α ist der Azimutwinkel in der Detektorebene. b) Sicht von oben.

$q_x \vec{e}_x + q_y \vec{e}_y + q_z \vec{e}_z$ mit $q = |\vec{q}|$ bezüglich einer ebenen Detektorfläche (siehe Anhang A.1, S.86) zu

$$q_x = q (\cos \alpha \cos \gamma \cos \theta + \sin \gamma \sin \theta) \quad (2.8a)$$

$$q_y = -q \sin \alpha \cos \theta \quad (2.8b)$$

$$q_z = q (\cos \alpha \sin \gamma \cos \theta - \cos \gamma \sin \theta) \quad (2.8c)$$

In der Kleinwinkelnäherung wird üblicherweise $\cos \theta \approx 1$ und $\sin \theta \approx 0$ für die Richtung des Streuvektors angenommen. Die Umrechnung der Intensitätspositionen auf dem Detektor geschieht in der Praxis oft mit Hilfe eines Standards mit exakt definierter und unveränderlicher Streueigenschaft und ist in Kapitel 3, S.22 angegeben. Die Kleinwinkelnäherung hat zur Folge, dass \vec{q} in guter Näherung in der Detektorfläche liegt, da der Primärstrahl senkrecht auf die Fläche einfällt. Betrachtet man das Intensitätsbild der Streuung an einem Zylinder auf dem zweidimensionalen Detektor, so ergibt sich für die meisten Fälle ein stark anisotropes Muster (siehe Abbildung 2.2). Besonders charakteristisch ist der Verlauf der Intensität entlang einer gekrümmten Linie, deren Krümmung für größere Werte des Drehwinkels γ (siehe Abb. 2.1) abnimmt. Auch die Intensität der gekrümmten Intensitätslinie nimmt mit dem Drehwinkel ab. Dies widerspricht der Erwartung, da das bestrahlte Probenvolumen mit dem Inversen des Cosinus des Drehwinkels zunimmt. Dieser Effekt kann durch den Schnitt der Ewald-Kugel mit der Detektorfläche veranschaulicht werden (siehe z.B. [59]). Das Streubild eines Zylinders mit großem Aspektverhältnis ($L \gg R$) entspricht im reziproken Raum einer dünnen Scheibe. Durch Drehung des Zylinders im realen Raum wird auch die Scheibe im reziproken Raum gedreht, wobei der Detektor fixiert bleibt. Der Schnitt wird auf dem Detektor als Krümmung der Ewald-Kugel sichtbar, die für kleine Drehwinkel stärker ausgeprägt ist. Im coaxialen Fall, das heißt Parallelität zwischen Primärstrahl und Zylinderachse, ergibt sich aus Gründen der Symmetrie ein isotropes Streubild. Mit Hilfe der exakten Parametrisierung kann dieser Effekt in einer Simulationsrechnung berechnet werden. In Abbildung 2.2 sind die simulierten Intensitäten mit $I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2$ gegenüber typischen Messungen mit den entsprechenden Drehwinkeln γ dargestellt. Dabei wurde der Formfaktor mit der exakten Parametrisierung numerisch berechnet. Sowohl die charakteristische Krümmung des Intensitätsstreifens als auch die Abnahme der Intensität mit größerem Drehwinkel wird sehr gut reproduziert.

Im Folgenden wird der Formfaktor im Rahmen der Kleinwinkelnäherung weiter entwickelt, die für große Drehwinkel sehr gut gerechtfertigt ist. Für diese Berechnung kann die z -Integration entlang der Zylinderachse geson-

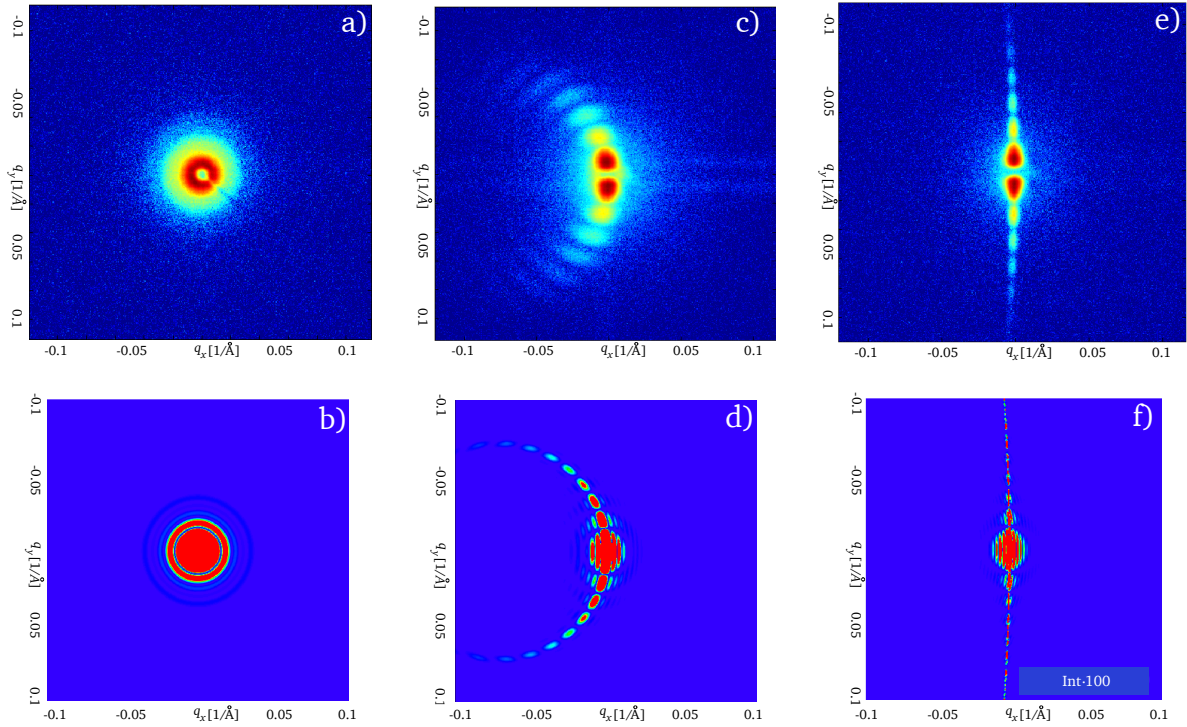


Abbildung 2.2: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Detektorbildern der Streuung an einem Zylinder. Obere Reihe: Messungen an nanoporösen Polycarbonatproben mit Drehwinkeln a) $\gamma = 0^\circ$, c) $\gamma = 1^\circ$, e) $\gamma = 20^\circ$. In der Mitte des Streubildes absorbiert der Primärstrahlfänger die Intensität des Primärstrahles. Untere Reihe: Simulationen der Streubilder mit entsprechenden Drehwinkeln. Die Intensität in f) wurde zur besseren Sichtbarkeit um den Faktor 100 erhöht

dert ausgeführt werden. Dadurch können auch beliebige Querschnittsflächen für die folgenden Integrationen betrachtet werden [37].

$$\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{iq_z z} dz = \frac{2}{q_z} \cdot \sin\left(q_z \cdot \frac{L}{2}\right) = \frac{2}{q \sin \gamma \cos \alpha} \cdot \sin\left(q \sin \gamma \cos \alpha \cdot \frac{L}{2}\right) \quad (2.9)$$

Gleichung 2.9 stellt einen Teil der Berechnung aus Gleichung 2.7 dar, der unabhängig gelöst werden kann. Für beliebige Orientierungen des Drehwinkels γ kann das komplette, zweidimensionale Streubild für alle Werte α numerisch berechnet werden. Für Spezialfälle vereinfachen sich die Ausdrücke derart, dass dafür auch analytische Lösungen gefunden werden können (siehe Anhang A.2, S.86). Für diese Spezialfälle kann auch die Lösung der z -Integration weiter genähert werden. Die Näherungen ergeben für (1.) $\gamma = 0^\circ$ (koaxialer Fall) und für (2.) γ beliebig, $\alpha = 90^\circ/270^\circ$ (Detektor-Vertikale) den Wert L und für (3.) γ beliebig, $\alpha = 0^\circ/180^\circ$ (Detektor-Horizontale) den Wert $\frac{2}{q \sin \gamma} \cdot \sqrt{2}$. An diesen Ausdrücken kann die Ursache für die starke Anisotropie der Streubilder, die sich in Form des Intensitätsstreifens zeigt, erklärt werden. Sie zeigen, dass auf dem Detektor zwar Streuung für alle Azimut-Werte α stattfindet. In vertikaler Richtung (Fall 2) ist die Intensität lediglich sehr viel größer als in horizontaler Richtung (Fall 3). Im zweiten Fall skaliert die Streuintensität einerseits mit der quadratischen Länge des Zylinders. Darüber hinaus nimmt die Intensität im dritten Falle auch noch zusätzlich mit

q^{-2} ab. Nach Gleichung 2.7 ergibt sich nach der Teilung durch das Zylindervolumen für den Formfaktor der oben genannten Spezialfälle

$$F(q, \gamma = 0) = F(q, \alpha = 90^\circ / 270^\circ) = 2 \frac{J_1(qR)}{qR} \quad (2.10)$$

$$F(q, \gamma > 0, \alpha = 0^\circ / 180^\circ) = \frac{2\sqrt{2}}{q \sin \gamma L} \frac{J_1(qR \cos \gamma)}{qR \cos \gamma} \quad (2.11)$$

mit der Besselfunktion erster Ordnung J_1 . Die genaue Herleitung findet sich im Anhang A.2, S.86.

Gleichung 2.10 wurde bereits in [37] angegeben und findet sich auch z.B. in [45], [49]. Sie kann als spezieller Ausdruck in eine systematische Abfolge für Formfaktoren eingereiht werden. So kann der Formfaktor für solide Kugeln (dreidimensionale Objekte) mit dem Radius R_K und für Plättchen (eindimensional) mit Plättchendicke $d = 2a$, der sich z.B. in einem lamellaren Zwei-Schichtsystem oder auch in der Optik als klassische Spaltöffnungsfunktion zeigt, in ähnlicher Weise formuliert werden.

$$F_{\text{Kugel}}(\vec{q}) = 3 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{1}{qR_K} \right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{3}{2}}(qR_K) = \frac{3 (\sin(qR_K) - qR_K \cos(qR_K))}{(qR_K)^3} \quad (2.12)$$

$$F_{\text{Zylinder}}(\vec{q}) = 2 \cdot 1 \left(\frac{1}{qR_Z} \right)^{\frac{2}{2}} J_{\frac{2}{2}}(qR_Z) \quad (2.13)$$

$$F_{\text{Plättchen}}(\vec{q}) = 1 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{1}{qa} \right)^{\frac{1}{2}} J_{\frac{1}{2}}(qa) = \frac{\sin(qd/2)}{qd/2} \quad (2.14)$$

Die Richtung der gestreuten Intensität verläuft senkrecht zur „streuenden Länge“. Diese ist im Falle der Streuung an einer Kugel der Radius R_K , weshalb die Intensität aufgrund der Symmetrie isotrop verteilt ist. Im Falle der Streuung an einem Zylinder ist der Zylinderradius R_Z , weshalb sich in Abhängigkeit der Orientierung für die meisten Fälle anisotrope Streubilder ergeben. Im Falle der Streuung an einem Spalt ist die Situation bekannt. Besteht die Probe aus einem Zylinder mit einer zylindrischen Schale konstanter Elektronendichte ρ_s um den Kern mit ρ_i , Innenradius R_i und Außenradius R_a , kann der entsprechende Formfaktor in analoger Weise zu Gleichung 2.10 berechnet werden. Die Elektronendichte der Matrix sei ρ_a .

$$F(q) = 2(\rho_i - \rho_s) \cdot J_1(R_i q) / R_i q + 2(\rho_s - \rho_a) \cdot J_1(R_a q) / R_a q \quad (2.15)$$

Für diesen Fall gilt das Babinetsche Prinzip nicht mehr, sondern es kommt auf die richtige Reihenfolge der Elektronendichten an, die sich aus der korrekten Durchführung der Integration ergeben. Dies kann im Anhang A.3, S. 90 für den allgemeinen Fall der Berechnung eines Multischalenzyllinders nachvollzogen werden.

Wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt, erzeugen Verteilungen der zur Streuung beitragenden Längenskalen, in diesem Fall der Zylinderradius, einen q -abhängigen Streuuntergrund, die Lauestreuung. Die Mittelung des Formfaktors bezüglich des Zylinderradiuses wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der normierten Schulz-Zimm Verteilung $g(R, \sigma_R, \langle R \rangle)$ berücksichtigt.

$$g(R, \sigma_R, \langle R \rangle) = \exp \{ z_1 \log(z_1 \langle R \rangle) + z \log(R) - \log(\Gamma(z_1)) - z_1 R / \langle R \rangle \} \quad (2.16)$$

mit $z = (\langle R \rangle / \sigma_R)^2 - 1$, $z_1 = z + 1$ und der Gammafunktion Γ . σ_R ist ein Maß für die Verteilungsbreite. Diese Funktion entspricht für schmale Verteilungen der Gaußfunktion, berücksichtigt jedoch keine negativen Radien, die insbesondere während der Fitprozedur für größere Verteilungsbreiten auftreten könnten.

Bei der Berechnung des zylindrischen Formfaktors wurde ein sprunghafter Übergang der Elektronendichten an der Grenzfläche angenommen. Physikalisch sinnvoller ist ein stetiger Übergang, dessen Breite ein Maß für die Rauheit der Grenzfläche ist. Dies kann durch die Faltung der Stufenfunktion $\Theta(R - \rho)$ mit einer normierten Gaußfunktion berücksichtigt werden und führt zu einem zusätzlichen Beitrag der Form $e^{-q^2 D^2}$, wobei D der Gaußbreite entspricht und ein Maß für die Rauheit ist. Die instrumentelle Auflösung der Apparatur wird ebenfalls mit einer Faltung, diesmal der Gesamtintensität mit einer Gaußfunktion, modelliert. Diese Gaußbreite σ_q ist ein Maß für die q -Auflösung der Apparatur. Sie wurde mit Hilfe des Vergleichs einer Synchrotron-Messung auf den Wert $\sigma_q = 0.0017 \text{ \AA}^{-1}$ ermittelt.

Damit kann die Modellfunktion der Streuintensität nach Gleichung 2.6 (S. 9) für die Streuung an einem Ensemble von zweidimensional statistisch verteilten zylindrischen Poren modelliert werden. Da keinerlei Korrelation zwischen den Poren existiert gilt $S(\vec{q}) = 1$. Für die Streuung nach $\alpha = 90^\circ/270^\circ$ gilt mit einer konstanten Hintergrundintensität I_U :

$$I(q, \alpha = 90^\circ/270^\circ) \propto \langle (F(\vec{q}, \alpha = 90^\circ/270^\circ))^2 \rangle \cdot e^{-D^2 q^2} \otimes \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_q} \exp\left\{-\frac{(\vec{q} - q)^2}{2\sigma_q^2}\right\} + I_U \quad (2.17)$$

2.1.3 Streuung an einem zweidimensionalen, hexagonalen Gitter

Im folgenden Abschnitt soll ein Modell für die Streuintensität entwickelt werden, die sich aus der Anordnung zylindrischer Poren auf einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter ergibt. Das Ziel ist ein Ausdruck für den Strukturfaktor $S(\vec{q})$ zu erhalten, der insbesondere die Anordnung zylindrischer Poren in nanoporösem Aluminiumoxid richtig beschreibt [35]. Da es sich um ein typisches Kristallgitter handelt, in dem die Gitterabstände auf einer Längenskala im Nanometerbereich liegen, können hier die üblichen Methoden der Kristallographie angewendet werden. Dafür werden die Positionen der Braggreflexe \vec{q}_i , die sich aus den Gitterabständen ergeben mit Hilfe von Gaußfunktionen konstanter Breite σ_B modelliert und mit der jeweiligen Häufigkeit, der Multiplizität m_i , gewichtet. Der Debye-Waller Faktor $\sigma_{DW}/2$ (hier für ein zweidimensionales Gitter) ist ein Maß für die Unordnung im Sinne einer zufälligen Abweichung der Position um den Gitterplatz der Poren, wie z.B. thermische Schwingungen um die Ruhelage im Falle eines typischen Kristalls. Im Falle der coaxialen Orientierung des Primärstrahls mit der Zylinderachse würde bei einer Streumessung auf dem Detektor das reziproke hexagonale Gitter entstehen, welches wiederum ein hexagonales Gitter mit 30° -Drehung dazu darstellt. Besteht die Probe jedoch aus mehreren Domänen mit hexagonaler Ordnung, die zufällig zueinander angeordnet sind, wobei aber die Poren stets parallel zueinander bleiben, verteilt sich die Intensität auf Kreisingen mit den Radien der Bragg-Peakpositionen. Aufgrund dieser zweidimensionalen Pulvermittlung der Porenanordnung gibt es im Strukturfaktor eine zusätzliche inverse q -Abhängigkeit $1/q$. Weitere Konstanten der Ordnung 1 werden in *konst* zusammengefasst. Damit ergibt sich der Strukturfaktor zu

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{A} e^{-q^2 \cdot \sigma_{DW}^2/2} \sum_{hk0} \frac{\text{konst} \cdot m_{hk0}}{\sqrt{2\pi}\sigma_B} \frac{1}{q} \exp\left(-\frac{(\vec{q}_{hk0}^* - \vec{q})^2}{2\sigma_B^2}\right) \quad (2.18)$$

mit der Oberfläche der Einheitszelle $A = \frac{\tilde{a}^2 \sqrt{3}}{2}$ und der Gitterkonstanten \tilde{a} [49].

2.1.4 Streuung an einer Mischung zweidimensionaler harter Scheibchen

Der Strukturfaktor für ein zweidimensionales hexagonales Gitter, kann nur innerhalb geringer Grenzen mit Hilfe des Debye-Waller Faktors Abweichungen von der perfekten nanokristallinen Anordnung beschreiben. Weicht die Korrelation der Poren zueinander jedoch stärker davon ab, dann ist das Gitter nicht mehr das richtige Modell. Da aber die strenge Parallelität der Poren weiterhin gewährleistet bleibt, kann die Struktur mit einem zweidimensionalen Modell einer flüssigkeits-ähnlichen Korrelation harter Scheibchen beschrieben werden. In [48] wurde der Strukturfaktor für eine Mischung zweidimensionaler harter Scheibchen vorgestellt, der in [49] als mögliche Beschreibung für die Anordnung weniger gut geordneter zylindrischer Poren vorgeschlagen wurde. Dieser Strukturfaktor wird über eine Interpolation der analytischen Lösungen der Percus-Yevick Gleichung des ein- und dreidimensionalen Falles hergeleitet. Der Parameter κ , der in analogen dreidimensionalen Systemen als Volumenanteil harter Kugeln interpretiert wird [42], ist ein Maß für die Ordnung des Systems. Abbildung 2.3 zeigt den Strukturfaktor in Abhängigkeit des Ordnungsparameters κ . Für niedrige Werte nähert sich der

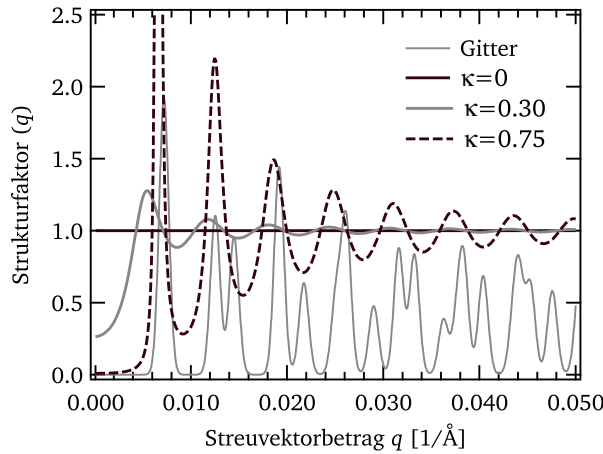


Abbildung 2.3: Darstellung der Strukturfaktoren: harte Scheibchen mit Variation des Ordnungsparameters κ ($\kappa = 0$, schwarze Linie; $\kappa = 0.3$, graue, dicke Linie; $\kappa = 0.75$, schwarze gestrichelte Linie) und 2D hexagonales Gitter (graue dünne Linie) für einen mittleren Porenabstand von 100 nm; Man erkennt die im Text diskutierten Effekte in Abhängigkeit von κ . Mit größeren Werten für κ nähert sich der Strukturfaktor harter Scheibchen dem für das Gitter

Strukturfaktor dem konstanten Wert 1. Für hohe Werte von κ geht er für kleine Streuvektoren gegen 0 und die Peakpositionen werden stetig schärfer, so wie man es für eine typische Paarkorrelationsfunktion erwartet. Da eine gewisse Unordnung im System vorausgesetzt wird, ist der Strukturfaktor für Werte $\kappa \gtrsim 0.76$ nicht mehr anwendbar. Dies zeigt sich dadurch, dass die Funktion im Bereich des ersten Maximums divergiert. Ohne Unordnung könnten sich harte Scheibchen hexagonal anordnen, so dass sich eine maximale Flächenfüllung von 0.907 entspricht.

$$1/S(q) - 1 = 4\kappa \left\{ A [J_1(qR_{hc})/qR_{hc}]^2 + B \cdot J_0(qR_{hc}) \cdot J_1(qR_{hc})/qR_{hc} + G \cdot J_1(2qR_{hc})/qR_{hc} \right\} \quad (2.19)$$

mit

$$A = [1 + (2\kappa - 1)\chi + 2\kappa G] / \kappa \quad (2.20a)$$

$$B = [(1 - \kappa)\chi - 1 - 3\kappa G] / \kappa \quad (2.20b)$$

$$Z = 1/(1 - \kappa)^2 \quad (2.20c)$$

$$\chi = (1 + \kappa)/(1 - \kappa)^3 \quad (2.20d)$$

$$G = 1/(1 - \kappa) \quad (2.20e)$$

Der zweite Parameter R_{hc} , der bei einer Anpassung an Messdaten variiert werden kann, entspricht dem halben mittleren Abstand zwischen benachbarten Zylindern. Damit stehen zwei Modelle für die zweidimensionale Anordnung zylindrischer Poren zur Verfügung, mit deren Hilfe systematisch eine weniger gut geordnete Struktur bis hin zum perfekten nanokristallinen Gitter beschrieben werden kann.

2.2 Beschreibung der Füllung zylindrischer Kapillaren mit Flüssigkeiten

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Füllung von Nanoporen mit Polymerschmelzen. Ziel hierfür ist es, den Füllprozess mit SAXS-Messungen in-situ zu messen und quantitativ zu beschreiben. Dafür soll ein Modell entwickelt werden, das die gestreute Intensität mit dem zeitlichen Verlauf des Füllprozesses verbindet. In der Literatur findet sich derzeit weder aus experimenteller noch auch theoretischer Sicht ein geschlossenes Bild zur Beschreibung des Fließverhaltens von Flüssigkeiten in Nanoporen. Deshalb nehmen aktuelle Arbeiten, die später zusammen mit den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen (Kapitel 4.7, ab S.61) diskutiert werden, das klassische Fließverhalten in Kapillaren zur Grundlage.

Der theoretische Ansatz des Durchflusses von Flüssigkeiten mit Viskosität η durch Kapillare mit kreisförmiger Querschnittsfläche πR^2 aufgrund eines Druckgradienten $\partial p / \partial z$ entlang der Kapillarlänge z ist das Gesetz von Hagen-Poiseuille

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (2.21)$$

wobei V dem durchströmenden Flüssigkeitsvolumen entspricht. Nach [33] gaben Cameron und Bell 1905 und unabhängig davon Wolfgang Ostwald 1908 eine empirische Gleichung mit $z = K \cdot t^m$ an, mit den Konstanten K und m . m nimmt in Experimenten Werte im Bereich 0.4 bis 0.5 an. Lucas [33] und später auch Washburn [63] stellten die empirische Beschreibung auf eine theoretische Grundlage und bestimmten dadurch den Wert des Exponenten zu $m = 1/2$. Weiterhin entschlüsselten sie die Konstante K bestehend aus Beiträgen der Oberflächenspannung σ , der Viskosität η und dem Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Kapillaroberfläche θ_c . Für den Fall einer horizontalen, beidseitig geöffneten Kapillare, an der nur der Kapillardruck $p_{\text{Kap}} = 2\sigma \cos \phi_c / R$ wirkt, ergibt sich die zeitliche Änderung der Füllhöhe gemäß

$$z(t) = \sqrt{\frac{\sigma \cos \phi_c}{\eta}} \sqrt{2Rt} \quad (2.22)$$

In neueren theoretischen Ansätzen [9] werden auch Auswirkungen eines dynamischen Kontaktwinkels diskutiert, der im nicht-stationären Fall vorliegt. Er entspricht dem Kontaktwinkel bei Benetzung (Fortschreitwinkel) oder Entnetzung (Rückzugswinkel). Dabei ergeben sich nur geringe Abweichungen vom Fall des statischen Kontaktwinkels. Aus Gleichung 2.22 kann ein Ausdruck für die Füllgeschwindigkeit entwickelt werden. Da die Füllhöhe nicht zeitlich konstant, sondern mit $z(t) \sim \sqrt{t}$ zunimmt, kann nur eine Durchschnittsgeschwindigkeit $\bar{v}(\Delta\tau)$ innerhalb einer Zeitspanne $\Delta\tau$ oder eine mittlere Füllzeit zum Erreichen einer bestimmten Steighöhe z^* angegeben werden. Mit

$$\bar{v}(\Delta\tau) = \frac{1}{\Delta\tau} \int_{t_1}^{t_2} v(t) dt = \frac{1}{\Delta\tau} (z(t_2) - z(t_1)) \quad (2.23)$$

mit $\Delta\tau = t_2 - t_1$. Setzt man $z(t_1) = z(0) = 0$ und $t_2 = \tau$ wird daraus die Durchschnittsgeschwindigkeit bis zum Zeitpunkt τ

$$\bar{v}(\tau) = \frac{z(\tau)}{\tau} = \sqrt{\frac{a}{\tau}} \quad (2.24)$$

mit $a = \sigma \cos \phi_c R / 2\eta$. Demnach kann man die Füllzeit für eine bestimmte Höhe, z.B. die gesamte Kapillarlänge $z^* = L_0$ mit

$$\tau = \frac{L_0^2}{a} \quad (2.25)$$

berechnen. Nimmt man diese Zeit für das Mittelungsintervall, ergibt sich für die mittlere Füllgeschwindigkeit der kompletten Füllung

$$\bar{v} = \frac{a}{L_0} \quad (2.26)$$

Man kann nun die Zeitabhängigkeit der Füllhöhe auf die gestreute Intensität des Füllprozesses zweidimensional statistisch verteilter zylindrischer Poren übertragen, indem die Streuamplituden der teilweise gefüllten Pore und der noch leeren Pore addiert werden ($A_{\text{gefüllt}} + A_{\text{leer}}$) (siehe Abbildung 2.4). Wenn die einströmende Schmelze keine homogene Elektronendichte aufweist, dann sind die Formfaktoren beider Streuamplituden verschieden. Ausgehend von Gleichung 2.6, S.9 mit $S=1$ und dem zylindrischen Formfaktor nach Gleichung 2.10, S.12 gilt

$$\langle I(\vec{q}, t) \rangle = \left(C_1 (L_0 - \sqrt{at}) \cdot \langle F_1(\vec{q})^2 \rangle + C_2 \sqrt{at} \cdot \langle F_2(\vec{q})^2 \rangle \right)^2 \quad (2.27)$$

wobei in den Konstanten C_1 und C_2 die Beiträge der Elektronendichten von πR^2 und weitere zusammengefasst wurden, um die funktionale Abhängigkeit der Zeit zu verdeutlichen. L_0 ist die Länge der zylindrischen Poren und die Füllhöhe ist $z = L(t) = \sqrt{at}$. Wenn die Kapillaren von einer homogenen Schmelze gefüllt werden, trägt für beide Amplituden der gleiche Formfaktor zur Interferenz bei $F_1(\vec{q}) = F_2(\vec{q}) = F(\vec{q})$. Der zeit-

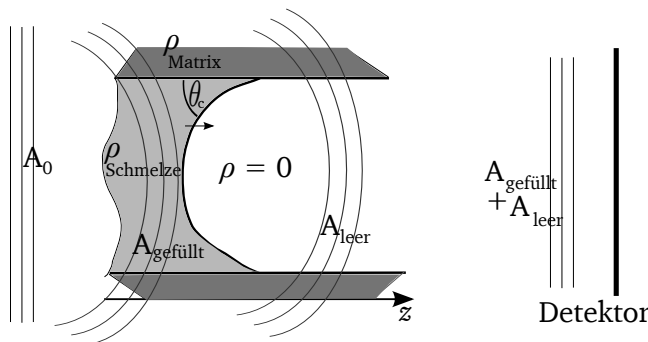


Abbildung 2.4: Skizze der Streuung während des Füllprozesses einer Kapillare mit einer homogenen Schmelze; Die einfallende ebene Welle mit Amplitude A_0 regt sowohl den gefüllten als auch den ungefüllten Abschnitt der Kapillare zur Streuung der Amplituden $A_{\text{gefüllt}}$ und A_{leer} an, deren Interferenzbild als Intensität auf dem Detektor erfasst wird. Es gibt drei Bereiche mit verschiedenen konstanten Elektronendichten: der Matrix ρ_{Matrix} , der Polymerschmelze ρ_{Schmelze} und der leeren Kapillare, die auf den Wert 0 gesetzt wird.

liche Verlauf des Füllprozesses spiegelt sich dann in der Änderung der Füllhöhe wieder, die mit dem jeweils unterschiedlichen Elektronendichtekontrast zwischen Vakuum und Matrix ($0 - \rho_{\text{Matrix}}$) im leeren Abschnitt und zwischen Schmelze und Matrix ($\rho_{\text{Schmelze}} - \rho_{\text{Matrix}}$) im gefüllten Abschnitt gewichtet wird. Daher gilt mit $C(\vec{q}) = (b_e \pi \langle R \rangle^2)^2 N \langle F(\vec{q})^2 \rangle$ und dem mittleren Radius der Poren $\langle R \rangle$ (siehe Gleichung 2.6, S.9)

$$\langle I(\vec{q}, t) \rangle = C(\vec{q}) \left(L_0 \cdot \rho_{\text{Matrix}} - \sqrt{at} \rho_{\text{Schmelze}} \right)^2 \quad (2.28)$$

Das bedeutet, dass während des Füllprozesses keine Veränderung der Streukurve in Abhängigkeit des Streuvektorbetrages, sondern lediglich eine formerhaltende Verschiebung entlang der Intensitätsachse zu erwarten ist. Damit steht eine Modellfunktion zur Verfügung, die es erlaubt den Füllprozess von Polymerschmelzen in zweidimensional statistisch verteilten Nanoporen mit Hilfe von in-situ SAXS-Messungen quantitativ zu beschreiben.

2.2.1 Kleinwinkelstreuung an einer verdünnten Polymerlösung

Im folgenden Abschnitt werden in Kürze Grundlagen zur Streuung an Polymeren gelegt, die für das Verständnis der Streuung an einem Hauptprobensystem dieser Arbeit, an Diblock-Copolymeren, wichtig sind. Außerdem werden anhand der Beschreibung von strukturellen Parametern linearer Polymerketten grundlegende Größen eingeführt, die für die Auswertung der Messergebnisse an diesem Probensystem benötigt werden.

Streut man an einer derart niedrig konzentrierten Polymerlösung, dass keine Korrelation zwischen den Polymerknäuel herrscht, kann man strukturelle Eigenschaften der einzelnen Polymerketten untersuchen. Eine weitere Voraussetzung dafür ist ein ausreichender Elektronendichtekontrast zwischen Lösemittel und Polymer.

Typische Polymerknäuel lassen sich mit Hilfe der gaußschen Verteilungsfunktion unabhängiger Polymersegmente einer idealen frei verbundenen Kette beschreiben. Damit kann man die entsprechende Paarkorrelationsfunktion errechnen. Deren Fouriertransformation ist die Streuintensität [60]. Somit ergibt sich für die Streuung an einem typischen Polymerknäuel mit frei verbundenen Segmenten die Debye Strukturfunktion einer idealen Kette $S_D(q)$

$$I(\vec{q}) \propto N \cdot S_D(q) = N \cdot \frac{2}{(q^2 R_g^2)^2} \left(\exp\{-q^2 R_g^2\} + q^2 R_g^2 - 1 \right) \quad (2.29)$$

mit dem Polymerisationsgrad N und dem Gyrationradius R_g . Der Gyrationradius gibt den mittleren quadratischen Abstand aller Polymersegmente bezüglich des Knäuel-Schwerpunktes an.

Für die strukturelle Untersuchung einer Polymerkette erweist sich die Kleinwinkelstreuung als mächtiges Hilfsmittel zur Analyse einiger der wichtigsten physikalischen Polymereigenschaften: des Molekulargewichtes M bzw. Polymerisationsgrades N , des Gyrationradiuses R_g bzw. mittleren Ketten-End-zu-End-Abstandes $R_0 = \sqrt{6} \cdot R_g$ und des charakteristischen Verhältnisses $c_\infty = \frac{R_0}{\sqrt{N_s} a_s}$ [60]. Das charakteristische Verhältnis ist ein Maß für die Steifigkeit der Kette bzw. deren Abweichung von einem ideal flexiblen Verhalten, in dem es das Verhältnis des tatsächlichen, mittleren Ketten-End-zu-End-Abstandes zum theoretischen Wert $\sqrt{N_s} a_s$ mit Segmentlänge a_s und Anzahl an Segmenten N_s darstellt. Der Grund für den Erhalt so vieler Informationen liegt in der so genannten Multiskaligkeit, d.h. dem Aufschlüsseln struktureller Informationen auf mehreren Längenskalen, die sich in der Kleinwinkelstreuung in verschiedenen Streuvektorbereichen zeigen. Für kleine Streuvektoren (Guinier-Bereich $|\vec{q}| \ll 1/R_g$), lässt sich der Gyrationradius einer stark verdünnten Polymerlösung mit ausreichend Kontrast zum Lösemittel, aus einer Guinier-Auftragung, $\ln(I(\vec{q}))$ gegen \vec{q}^2 , aus der Steigung ermitteln, da in diesem Bereich das Guinier-Gesetz gilt

$$I(\vec{q}) \propto N \exp\left\{-\vec{q}^2 R_g^2/3\right\} \quad (2.30)$$

Weitere Größen wie beispielsweise das charakteristische Verhältnis c_∞ lassen sich ebenfalls direkt aus SAXS-Messungen bestimmen, sofern die Intensität in absoluten Einheiten erfasst wird.

2.3 Theoretische Grundlagen der Mikrophasenseparation

Im folgenden Abschnitt wird das Phänomen der Mikrophasenseparation erläutert und die zu Grunde liegenden Theorien kurz vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Beschreibung struktureller Größen, die sich mit Hilfe der SAXS bestimmen lassen. Als Grundlage dafür dient der vorangegangene Abschnitt der Streuung an Polymerketten.

Die Mikrophasenseparation ist ein Selbstorganisationsprozess kovalent gebundener Polymerblöcke auf der Längenskala im Nanometerbereich. Sie resultiert daraus, dass die Polymerblöcke unter bestimmten Bedingungen, z.B. bei einer gegebenen Temperatur, nicht miteinander mischbar sind, sich aber aufgrund der kovalenten Bin-

nung nicht makroskopisch separieren können. Polymere sind Makromoleküle, die aus einer großen Zahl niedermolekularer Untereinheiten, den Monomeren, regelmäßig aufgebaut sind. Die Anzahl der Monomereinheiten pro Polymerkette wird durch den Polymerisationsgrad N angegeben. Die chemische Struktur der Monomere bestimmt wesentliche Eigenschaften der Polymere, wie typische Stoffeigenschaften bis hin zur Struktur der Polymere, z.B. ob ein Thermoplast, Elastomer oder Duroplast vorliegt. Im Rahmen einer übergeordneten physikalischen Theorie der Polymere lassen sich jedoch fundamentale Eigenschaften herleiten, die auf die meisten typischen Polymere anwendbar sind, wobei die jeweiligen monomerspezifischen, chemischen Eigenschaften Parametergrößen sind.

Im Folgenden werden thermoplastische, lineare Polymerketten, insbesondere Diblock-Copolymere, betrachtet. Besteht das Polymer aus einer Sorte Monomer, handelt es sich um ein Homopolymer. Bei zwei oder mehr Monomersorten können diese statistisch verteilt oder in einer bestimmten Weise definiert angeordnet sein. Im Falle zweier Monomersorten A und B , die blockweise, d.h. zunächst eine Abfolge von Monomer A mit N_A und danach eine Folge von Monomer B mit N_B , aufgebaut sind, nennt man diese Diblock-Copolymere. Daran kann Mikrophasenseparation auftreten. Ob sich ein Diblock-Copolymer im gemischten oder ungemischten Zustand befindet, hängt entscheidend von der Temperatur, dem Polymerisationsgrad der Blöcke N_A und N_B bzw. deren Volumenverhältnis $f_A := v_A / (v_A + v_B)$ und der Wechselwirkungsenergie zwischen Block A und Block B , W_{AB} , sowie der Wechselwirkungsenergie zwischen den Blöcken jeweils untereinander W_A , W_B ab. Diese ist monomerspezifisch und definiert den enthalpischen Teil des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ

$$\chi_H = \frac{Z_{\text{eff}}}{2k_B T} (2W_{AB} - W_{AA} - W_{BB}) \propto 1/T \quad (2.31)$$

mit der effektiven Koordinationszahl Z_{eff} , die die mittlere Anzahl benachbarter fremder Ketten angibt. Bragg und Williams entwickelten eine Theorie, die ursprünglich der Beschreibung zur Mischung und Entmischung von Legierungen diente. Flory und Huggins haben diese auf Polymermischungen übertragen. Die Theorie der Mikrophasenseparation basiert auf den Grundlagen der Flory-Huggins Theorie. Es handelt sich um eine thermodynamische Molekularfeldtheorie unter Voraussetzung der Inkompressibilität $f_A + f_B = 1$ ($dV = 0$). Zur Untersuchung von möglichen thermodynamischen Zustandsänderungen wird wie üblich die Differenz der beiden thermodynamischen Potentiale (hier das Gibbs-Potential) im gemischten (Mix) und mikrophasenseparierten (MPS) Zustand betrachtet $\Delta G := G_{\text{Mix}} - G_{\text{MPS}}$. Im Falle der Mischung von Polymeren kann ΔG in Form von zwei Anteilen $-T\Delta S + \Delta G_{\text{lokal}}$ formuliert werden. Der erste Term beschreibt den Entropieanteil der Polymerknäuel-Schwerpunkte. Der zweite Term lässt sich wiederum zerlegen in $\Delta G_{\text{lokal}} = \Delta H_{\text{Mix}} - T\Delta S_{\text{lokal}}$ mit der Enthalpie H , die durch den oben genannten Wechselwirkungsparameter bestimmt wird, und dem entropischen Anteil der Kettensegmente. Dadurch erhält der Wechselwirkungsparameter einen weiteren, temperaturunabhängigen, entropischen Anteil χ_S und kann allgemein mit

$$\chi = \chi_H + \chi_S = A/T + B \quad (2.32)$$

mit den monomerspezifischen Konstanten A und B beschrieben werden. Details können z.B. in [60] nachgelesen werden. Nach Einbeziehung aller Beiträge hängt das resultierende Gibbs-Potential ΔG im Wesentlichen von dem Volumenverhältnis eines Blocks f_A und dem Produkt aus Wechselwirkungsparameter und Gesamtpolymerisationsgrad ($N = N_A + N_B$), χN ab. Aus dieser Abhängigkeit ergibt sich ein Phasendiagramm für Diblock-Copolymere, welches in Abbildung 2.5 dargestellt ist.

Mit Hilfe der SAXS können die verschiedenen Mikrophasen anhand der charakteristischen relativen Positionen der Intensitätsmaxima (Reflexe) identifiziert werden, da diese nach einer systematischen Abfolge der höheren Ordnungen der Gitterebenen auftreten (siehe Tabelle 2.1). Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die

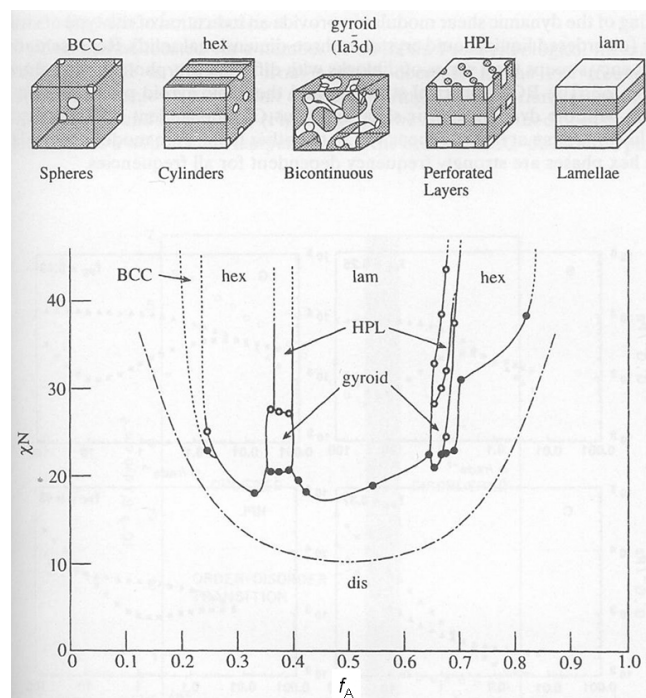


Abbildung 2.5: Typisches Phasendiagramm für Diblock-Copolymere aus [22]. Im mikrophasen-separierten Zustand ergeben sich die typischen Strukturen von sphärischen Minoritätsphasen angeordnet in einem kubisch-raumzentrierten Gitter (BCC), von zylindrischen Minoritätsphasen angeordnet in einem hexagonalen Gitter (hex) und lamellaren Phasen im Falle gleicher Volumenanteile $f_A \approx f_B \approx 0.5$ (lam). Experimentell seltener beobachtete Mikrophasen bilden die bikontinuierliche (gyroid) und die perforierte (HPL) Struktur. Bei hohen Temperaturen liegt der gemischte Zustand (dis) vor.

Höhe der Intensitätsmaxima durch die jeweiligen Formfaktoren bestimmt werden und daher manche Reflexe unterdrückt sein können (analog zu den verbotenen Reflexen, siehe Kapitel 2.1.1, ab S. 7). Eine einheitliche

Mikrophase	Ordnung q_{hkl}/q^*
lamellar	1, 2, 3, 4, 5, ...
2D hexagonal	1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$, $\sqrt{11}$, ...
BCC	1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, ...
FCC	1, $\sqrt{4/3}$, $\sqrt{8/3}$, $\sqrt{11/3}$, $\sqrt{12/3}$, $\sqrt{16/3}$, ...
gyroid	1, $\sqrt{4/3}$, $\sqrt{7/3}$, $\sqrt{8/3}$, $\sqrt{10/3}$, $\sqrt{11/3}$, $\sqrt{12/3}$, $\sqrt{13/3}$, $\sqrt{15/3}$, ...

Tabelle 2.1: Positionen der Intensitätsreflexe für typische Mikrophasenstrukturen bezogen auf den jeweils ersten Reflex q^*

Theorie zur vollständigen Beschreibung des gesamten Phasendiagramms existiert derzeit nicht. Theoretische Arbeiten beschäftigen sich mit den thermodynamischen Eigenschaften von Diblock-Copolymeren in zwei verschiedenen Bereichen des Phasendiagramms, dem so genannten „Weak Segregation Limit“ (WSL), zu dem auch der gemischte Zustand gehört, und dem „Strong Segregation Limit“ mit $\chi N \gg 10$, wobei dies auch vom Volumenverhältnis der Blöcke abhängt (siehe Abbildung 2.5) und nur einen groben Richtwert darstellt. Die beiden Bereiche unterscheiden sich zum Einen durch die Konzentrationsprofile, das im Fall des WSL sinusoidal aus A- und B-reichen Perioden besteht, während im Fall des SSL die beiden Blöcke beinahe stufenartig durch scharfe Übergangsbereiche getrennt sind. Zum Anderen skaliert im WSL die Mikrophasenperiode D mit den Gyrationenradien $D \propto R_g \propto N^{1/2}$ (es gilt $R_g^2 = R_{g,A}^2 + R_{g,B}^2$), da die Kettenkonformation der Blöcke als ungestört, d.h. gaußverteilt angenommen wird, und im SSL mit $D \sim N^{2/3} \chi^{1/6}$. Eine Zusammenfassung der theoretischen Arbeiten in beiden Grenzbereichen liefert [2] und soll im Folgenden knapp zusammengestellt werden. Der Schwerpunkt liegt auf dem WSL, da mit Hilfe der diesbezüglichen Theorien Ergebnisse von Experimenten dieser Arbeit analysiert werden.

Die ersten Arbeiten zu dem SSL veröffentlichten Mitte der 1970er Meier, Leary & Williams und Helfand & Wasserman woraus sich erstmals freie Energien, Dichteprofile und Kettenkonformationen numerisch berechnen ließen. Semenov und Milner, Witten & Cates entwickelten eine analytische Methode zur Näherung der freien Energie im SSL. Später veröffentlichten auch Otha & Kawasaki sowie Anderson & Thomas weitere theoretische Beschreibungen zu dem SSL.

Der Bereich des WSL wurde hauptsächlich durch die Arbeit von Leibler [32] theoretisch erschlossen. Dabei nahm er eine monodisperse Diblock-Copolymerschmelze mit gaußverteilten Ketten an und formulierte eine Landau Entwicklung der freien Energie bis zur 4. Ordnung für ein Ordnungsparameterfeld $\Psi(\vec{r})$. Dieses Feld $\Psi(\vec{r})$ beschreibt die mittlere Abweichung der Konzentrationen eines Blockes vom Mittelwert $\Psi(\vec{r}) = \langle \delta \phi(\vec{r}) \rangle$ mit $\delta \phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) - f$. Solche Entwicklungen sind üblich zur Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung oder schwacher erster Ordnung. Mit Hilfe der von De Gennes entwickelten Random Phase Approximation (RPA) für Polymermischungen kann ein direkter Zusammenhang zwischen dem Strukturfaktor von Polymerketten in Mischungen und der Suszeptibilität des Systems, genauer mit dem Inversen des quadratischen Koeffizienten der freien Energie-Entwicklung, hergestellt werden. Mit Hilfe der RPA konnte Leibler die Mikrophasen-Strukturen im separierten WSL-Bereich berechnen und den Strukturfaktor für Diblock-Copolymere im gemischten Zustand angeben

$$I(q) = \frac{N}{G(x, f) - 2\chi N} \quad (2.33)$$

mit $x = q^2 R_g^2$. Aus der RPA erhält man für Diblock-Copolymere

$$G(q^2 R_g^2, f) = \frac{g(1, x)}{g(f, x) \cdot g(1 - f, x) - 1/4 (g(1, x) - g(f, x) - g(1 - f, x))^2} \quad (2.34)$$

mit dem Debye-Strukturfaktor aus Gleichung 2.29 hier allerdings mit dem Volumenteil f

$$g(f, x) = \frac{2}{x^2} (f x + e^{-f x} - 1) \quad (2.35)$$

Durch Gleichung 2.33 wird ein lorentzartiges Intensitätsmaximum für eine Fourierkomponente der Konzentrationsfluktuationen ($2\pi/q^*$) vorhergesagt, wo $G(x^*, f)$ (mit $x^* \propto q^{*2}$) ein (Korrelations-)Minimum besitzt. Anschaulich betrachtet ist das Maximum eine Folge davon, dass die Intensitätsfunktion für große Streuvektorbeträge (\rightarrow kleine Längenskalen) in dem $1/q^2$ -Abfall für ideale Polymerketten (siehe 2.2.1) resultieren muss, aber für $q \rightarrow 0$ (große Längenskalen) gegen den Wert 0 strebt, da sich die Blöcke aufgrund der kovalenten Bindung nicht makroskopisch entmischen können.

Leibler konnte mit seiner theoretischen Beschreibung für den Fall symmetrischer Blöcke ($f = 0.5$) einen Phasenübergang zweiter Ordnung mit $(\chi N)_c = 10.5$ von der Schmelze in die lamellare Phase vorhersagen, an dem die Konzentrationsfluktuationen divergieren. Für asymmetrische Diblock-Copolymere ($f \neq 0.5$) wird ein Phasenübergang schwacher erster Ordnung von der Schmelze in die BCC-Phase vorhergesagt. Nachfolgende Arbeiten ergänzten den Strukturfaktor, indem polydisperse Polymerketten in Gleichung 2.34 zugelassen wurden. Die modifizierten Gleichungen können z.B. in [24] nachgelesen werden. Außerdem wurde Leiblers Arbeit durch Fredrickson und Helfand bedeutend modifiziert, die eine selbstkonsistente Hartree Entwicklung für symmetrische Blöcke verwendeten. Diese wurde von Brazovskii für Phasenübergänge an kritischen Punkten von isotropen nach lamellaren Phasen formuliert. Dabei werden auch allgemeinere Fluktuationsbeiträge berücksichtigt, die höheren Ordnungen in der Entwicklung der freien Energie entsprechen und zusätzliche Beiträge (z.B. auch eine funktionale Abhängigkeit vom Volumenanteil f) in den Wechselwirkungsparameter einführen. Semenov lieferte weitere Beiträge für asymmetrische Diblock-Copolymere, indem er eine weitere sphärische FCC-Phase postulierte. Außerdem wurde experimentell die Existenz einer sphärischen Phase zwischen dem geordneten und ungeordneten Bereich mit flüssigkeitsähnlicher Korrelation für asymmetrische Blöcke nachgewiesen [51].

3 Beschreibung der Messapparaturen und der Probensysteme

In diesem Kapitel wird zunächst der Aufbau der für diese Arbeit maßgeblichen Apparatur, der Kleinwinkelröntgenstreuanlage, dargestellt und erläutert. Auch die Apparatur, mit deren Hilfe zahlreiche kalorimetrische Messungen durchgeführt worden sind, und deren Ergebnisse für die Charakterisierung der Proben sehr wichtig sind, wird knapp vorgestellt. Im Anschluss daran werden die Eigenschaften der Proben, deren Wahl und Herstellung sowie weitere Informationen, die für ihre Bestimmung mit der SAXS oder den kalorimetrischen Messungen wichtig sind, angegeben.

3.1 Beschreibung der Kleinwinkelröntgenstreuapparatur

Die SAXS-Messungen wurden an einer Laboranlage von Molecular Metrology durchgeführt. Abbildung 3.1 zeigt ihren schematischen Aufbau. Als Röntgenquelle dient eine Punktfokus-Röntgenröhre mit Kupferanode, an die

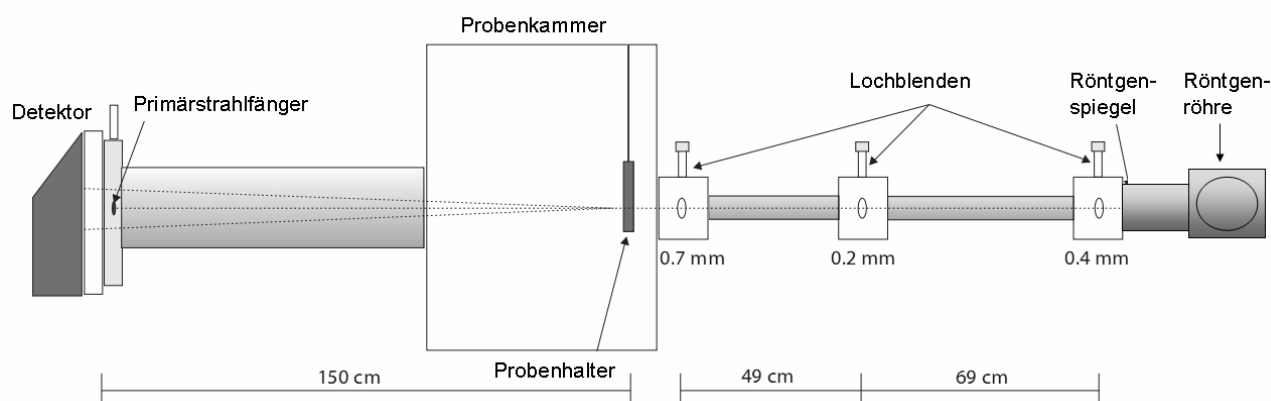


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Röntgenstreuanlage. Der Strahlengang von der Quelle bis zum Detektor wird im Text erläutert.

sich eine Multischicht-Röntgenoptik (ehemals Osmic Inc., jetzt Rigaku), anschließt, die den spektralen Anteil von CuK_α mit $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ durch die Lochblenden horizontal zum Strahlengang der Anlage reflektiert. Der Reflektionswinkel ist wellenlängenabhängig, wodurch der Anteil der Brems- und der CuK_β -Strahlung durch das Kollimationssystem herausgefiltert werden. Optional kann zusätzlich noch ein Nickelfilter mit variabler Dicke in den Strahlengang gebracht werden. Das Kollimationssystem besteht aus einer Abfolge von drei Lochblenden, wodurch auf der Probe ein radialsymmetrischer Brennfleck des Primärstrahls mit einem Durchmesser von $0.55 \pm 0.05 \text{ mm}$ erzeugt wird. Die Primärstrahlgeometrie bestimmt wesentlich die Auflösung der Apparatur mit $\sigma_q = 0.0017 \text{ \AA}^{-1}$. Die Größe der Lochblenden kann variiert werden, wobei ein Kompromiss zwischen Auflösung und Intensität gefunden werden muss. In der Probenkammer können verschiedene Probenhalter, je nach Anforderung an die Messbedingungen und Beschaffenheit der Probe, montiert werden. Für diese Arbeit wurden zwei neue Probenhalter speziell an die Eigenschaften der Proben angepasst und für temperaturabhängige Messungen zwischen ca. $T = -100 \text{ °C}$ und 250 °C modifiziert. Für die nanoporösen Proben, die in Form von Polymerfolien oder Membranplättchen vorliegen, ist besonders die Möglichkeit der exakten Orientierung zum Primärstrahl wichtig. Hierfür wurde eine Goniometer-ähnliche Halterung derart konstruiert, dass die hochgeordneten Proben mit einer Genauigkeit von besser als hundertstel Grad um zwei Achsen (vertikale Drehachse γ , horizontale Drehachse δ , siehe Abb. 3.2) gedreht werden können. Als Besonderheit ist an der Halterung ein Heizblock der-

art eingearbeitet, dass die Proben zusätzlich mit einer Genauigkeit von $\Delta T = 1$ K temperiert werden können, und der Primärstrahl auch bei einer Rotation des Probenhalters um $\gamma \approx 28^\circ$ ungehindert die Durchführung des Heizblockes passieren kann (siehe Abbildung 3.2).

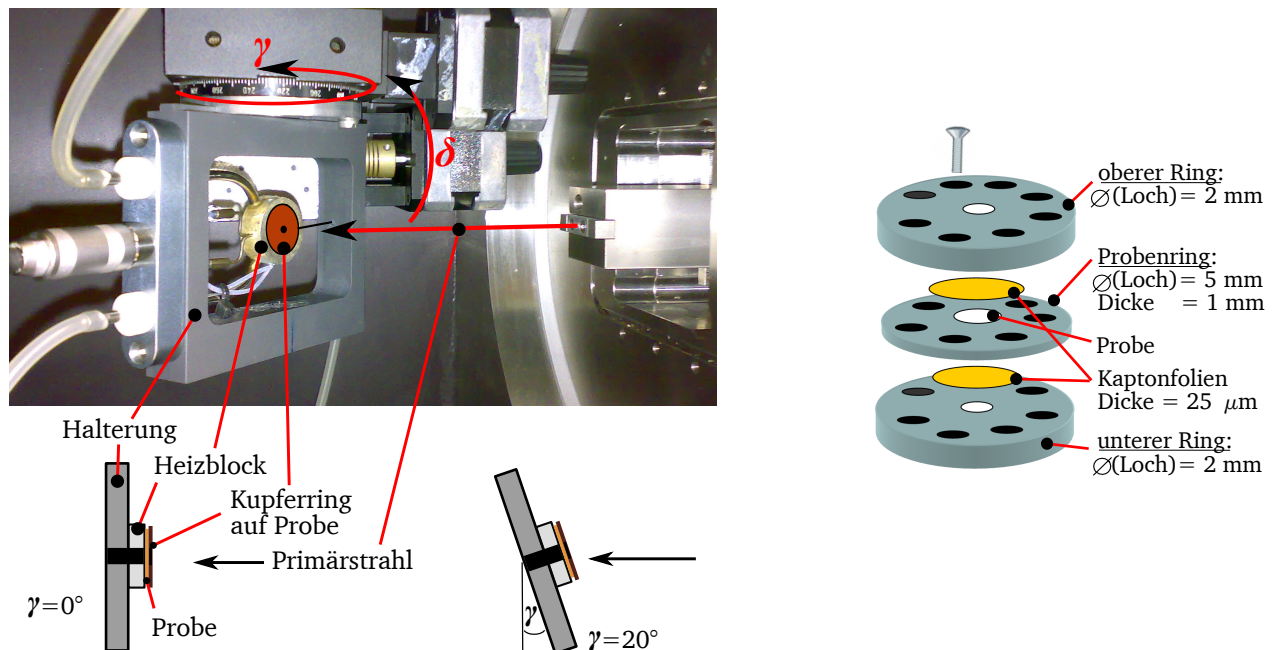


Abbildung 3.2: Links: Foto des Inneren der Probenkammer mit Probenhalter und einer schematischen Darstellung des Goniometer-ähnlichen Probenhalters zur Messung hochgeordneter nanoporöser Proben. In dem rechteckigen Rahmen ist ein Heizblock mit einer Durchführung für den Primärstrahl eingebaut. Darauf wird die Probe mit einem Kupfer-Klemmring fixiert. Der Klemmring hat Kontakt zum Heizblock, wodurch die Probe von beiden Seiten temperiert wird. Rechts: Schematische Darstellung des Probenhalters zur Messung von viskosen Polymerschmelzen. Im mittleren Ring mit einer Dicke von 1 mm wird die Probe durch zwei Fenster aus Kaptonfolie präpariert.

Für die temperaturabhängigen Messungen an den Polymerproben, sowohl in der Schmelze als auch im Glas bzw. in teilkristalliner Form, wurde ein Probenhalter konstruiert. Anforderung dabei ist die Gewährleistung einer homogenen Temperierung, der Vermeidung von Probeninhomogenitäten (z.B. Luftbläschen) im Bereich des Streuvolumens und die Vermeidung des Wegfließens der Probe durch die vertikale Anordnung der Schmelze. Dies wurde durch eine Kombination dreier Scheibchen erreicht, wobei die mittlere Scheibe mit einer Dicke von 1 mm (typische Probendicke für durchschnittliche Proben weicher Materie in der SAXS) und einem Lochdurchmesser von 5 mm das Probenvolumen definiert (siehe Abbildung 3.2). Die beiden äußeren Scheiben fixieren durch gegenseitig festes Verschrauben das Probenvolumen. Dadurch dass diese einen geringeren Lochdurchmesser von 2 mm besitzen, optimieren sie den Temperaturübertrag auf die Probe. Zwei Fenster für den Primärstrahldurchgang in Form von (Kapton-)Polyimidfolien mit einer Dicke von 25 μm verhindern das Herausfließen der Schmelze.

In einer Entfernung von 150 cm von der Probe wird die Streustrahlung von einem zweidimensionalen Multiwire Detektor registriert. Der Primärstrahl mit $\vec{q} \approx 0 \text{ \AA}^{-1}$ und alle Streuintensitäten kleiner als 0.008 \AA^{-1} werden von einem Primärstrahlfänger absorbiert, auf dem sich eine Photodiode befindet, die es erlaubt die Primärstrahlintensität zu messen. Bei einer Überprüfung der Effizienz der Detektorkanäle mit Hilfe einer „Flatfield“-Korrekturmessung wurde gegen Ende der Arbeit eine niedrigere Detektionswahrscheinlichkeit bestimmter Kanäle festgestellt. Bei dieser Messung wird für sehr lange Zeiten (ca. 12 bis 15 Stunden) an einer leeren Glaskapillare, an dieser Kapillare gefüllt mit Wasser und an einer „glassy carbon“-Probe gestreut, wobei auch der Transmissionswert im Vergleich zur Primärstrahlintensität mit Hilfe einer Photodiode gemessen werden muss.

Diese Proben streuen die Intensität in guter Näherung konstant gegenüber dem Streuwinkel. Damit kann die Detektionseffizienz überprüft werden. Es zeigte sich, dass um den Bereich des Primärstrahlfängers in vertikaler Richtung die Intensität bis zu einem Streuvektorbetrag von $q_y \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_y \approx -0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ca. 10 % bis 40 % geringer erfasst wird. Dies ist eine Folge der hohen Streuintensität der nanoporösen Proben und konnte für eine gewisse Zeit durch die Verschiebung des Primärstrahls bezüglich des Detektors korrigiert werden.

Mit dem Programm MPANT werden die Signale auf einem PC über eine Zählerkarte aufgezeichnet und gespeichert. Die Auswertung ist für die Polymerproben und die nanoporösen Materialien verschieden und wird deshalb im Zusammenhang mit der Darstellung der Ergebnisse erläutert. Die Kalibrierung des Detektorbildes von Kanälen in Streuvektorbeträge der Einheit $[\text{\AA}^{-1}]$ wird mit einer Messung von Silberbehenat $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}]$ durchgeführt, dessen Streueigenschaften wohldefiniert sind [25]. Die Auflösung der Streuintensitäten, die durch die Monochromatisierung, die Kollimation und die Detektoreigenschaften bestimmt ist, wurde mit der Messung einer Diblock-Copolymer Probe (Polystyrol-*block*-Polyferrocenyl-dimethylsilan) ermittelt. Der Wert liegt mit $\sigma_q = 0.0017 \text{ \AA}^{-1}$ sehr dicht an den Herstellerangaben für die Auflösung des Detektors mit $\Delta q = 0.0011 \text{ \AA}^{-1}$. Zur Temperierung dient eine Linkam Temperatur-Regelung TMS 94 mit einer Pumpe, die flüssigen Stickstoff durch den Heizblock führen kann. Dadurch sind Temperaturen zwischen 400 °C und -150 °C möglich. Als Temperatursensor dient ein Pt100, der sich im Heizblock befindet. Die Schrittmotoren für die Drehung des Probenhalters wurden über die Steuereinheit „Elektronic SMI86PS“ und einem dafür geschriebenen Skript über den seriellen Port von einem weiteren PC gesteuert. Alle Experimente an den nanoporösen Proben wurden bei einem Drehwinkel von $\gamma = 20^\circ$ durchgeführt, da die Krümmung des Streubildes für kleinere Drehwinkel zu stark wird, aber für größere Drehwinkel die Intensität zu stark abnimmt (siehe Abbildung 2.2, S.11).

3.2 Anmerkung zu den kalorimetrischen Messungen

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit dem Differential Scanning Calorimeter (DSC) Q1000 von TA Instruments durchgeführt. Dabei werden in einem Ofen zwei versiegelten Aluminiumtiegel elektrische Heizleistungen zugeführt und deren Temperatur gemessen. Einer der Tiegel ist eine leere Referenz und der zweite Tiegel enthält die Probe. Für beide Tiegel und für die Probe wird die Masse genau bestimmt. Die Apparatur wird mit Saphir und Indium kalibriert. Der Temperaturbereich liegt zwischen -170 °C und 350 °C.

3.3 Ionenspurgeätztes Polycarbonat, ITPC

Das erste von zwei Hauptprobensystemen ermöglicht die räumliche Einschränkung für Strukturen auf einer Längenskala im Nanometerbereich. Es handelt sich dabei um ionenspurgeätztes Bisphenol-A Polycarbonat (ion track etched polycarbonate, ITPC). Im Gegensatz zu den Aluminiumoxid-Proben, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden, sind die streng parallel zueinander verlaufenden Nanoporen zweidimensional statistisch verteilt (siehe Abbildung 3.3). Im Hinblick auf die Streutheorie stellt die statistische Verteilung eine vereinfachende Situation dar. Da eine Korrelation der Poren untereinander fehlt, ergibt sich die Möglichkeit den reinen Zylinderformfaktor, der die Streuung an einer einzelnen zylindrischen Pore beschreibt, zu messen. Das ist insofern wichtig, als dass die Streufunktion für die nanoporösen Aluminiumoxid-Proben aus zwei Beiträgen, der zylindrischen Form und dem Strukturmodell, besteht. Beide Anteile sind auf komplexe Weise miteinander verknüpft (siehe Kapitel 2.1.1, ab S.7). Dank der ITPC-Proben kann der Beitrag des Formfaktors separat überprüft werden. Dies stellt das komplexere Modell mit Struktur auf eine sichere Grundlage.

Die Existenz der ITPC-Proben ist den Untersuchungen zu verdanken, die die Auswirkungen der Bestrahlung von schweren Ionen auf verschiedene Materialien haben. Seit Ende der 1940er Jahre wurden systematische Experimente zum Nachweis von Ionenspuren in verschiedenen organischen und anorganischen Materialien mit

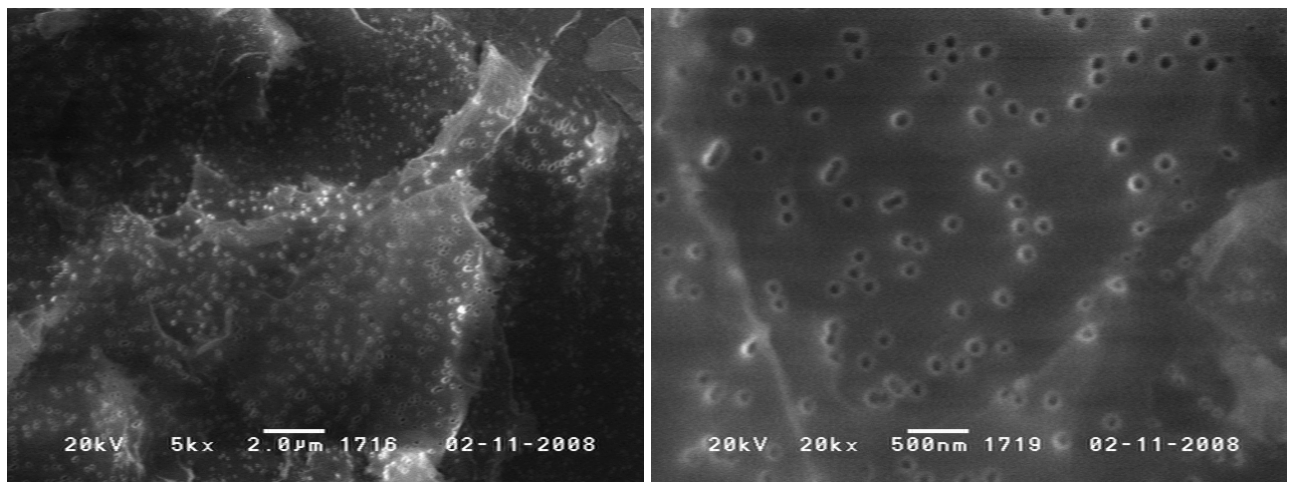


Abbildung 3.3: Elektronenmikroskopische (REM) Bilder der Messung an ITPC-Proben, welche die zweidimensional statistische Verteilung der Poren zeigen. Die Legende zeigt die Längenskala an. Unebenheiten der Folienoberfläche auf einer viel größeren Längenskala als die Porendurchmesser erklären, dass die Proben optisch nicht transparent erscheinen.

Hypothesen zur deren Entstehung durchgeführt [52], [66], [46], [17]. Bereits in den 1970er Jahren etablierten sich daraus industrielle Anwendungen z.B. als Filtermembranen, wobei insbesondere die ionenspurgeätzten Polycarbonatfolien verwendet wurden. Weitere Anwendungen zielen auf die Miniaturisierung von elektronischen Bausteinen durch Schwerionenlithographie, Untersuchungen zur Langzeitlagerung radioaktiver Abfälle und Auswirkungen auf biologische Systeme und die Tumorbekämpfung in der Strahlenbiologie. Untersuchungen dieser ionenspurgeschädigten und freigeätzten Proben mit SAXS ist bis heute noch intensiver Gegenstand der Forschung [1], [19], [15], [44], [45].

Ionenspurgeätztes Polycarbonat zeichnet sich dadurch aus, dass die Porengeometrie durch die Herstellungsbedingungen derart beeinflusst werden kann, dass auf einfache Weise zylindrische, bikonische und konische Poren hergestellt werden können. Die freigeätzte Porenoberfläche weist ionische freie Enden, Carboxylat-Endgruppen (R-COO^-), auf. Wobei deren Dichte so gering angenommen wird, dass sich die Oberfläche hydrophob verhält [30]. Da die Wandaffinität von Materialien in den Poren eine wichtige Größe für das Verständnis z.B. des Fließverhaltens aber auch der Strukturbildung ist, wurden Kontaktwinkelmessungen mit Wasser, einer unpolaren und einer polaren Homopolymerschmelze durchgeführt, deren Ergebnisse im nächsten Kapitel besprochen werden.

Zur Herstellung der ITPC-Proben wurden Polycarbonatfilme (Makrofol, Bayer) mit einer Dicke von 30 µm und 60 µm mit schweren Ionen am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH bestrahlt. Die Filmdicke ergibt sich dadurch, dass die Energieabgabe der Ionen beim Durchgang durch das Material konstant sein muss, um definierte Porengeometrien zu erreichen. Die finale Energiedeposition, der so genannte Bragg-Peak, darf nicht im Material stattfinden. Daher ergeben sich für typische Polymere maximale Dicken von ca. 120 µm bis 150 µm. Die Folien sind kreisrund mit einem Durchmesser von 5 cm. Bei vorgegebener Ionendichte und Pulsfrequenz des Strahls kann die Spurdichte in der Probe durch die Verweildauer im Strahl variiert werden. Die Spurdichte oder Fluenz muss passend zu den anschließend zu ätzenden Porendurchmessern gewählt werden, um Überlappungen der Poren für hohe Fluenzen bei großen Durchmessern zu vermeiden. Allerdings kann die Ionenspurdichte bei der Bestrahlung nur mit einer Unsicherheit von 10 bis 20 % eingestellt werden. Die größten in dieser Arbeit gemessenen Porendurchmesser liegen im Bereich von 100 nm. Dafür haben sich empirisch Spurdichten von 10^9cm^{-2} als sinnvoll herausgestellt. Streukurven an diesen Proben konnten für den gesamten q -Bereich exzellent mit dem Modell beschrieben werden. Für kleinere Poren können Proben mit höheren Fluenzen verwendet werden, da aus der größeren Anzahl an streuenden Poren eine höhere Streuintensität resultiert

(siehe Gleichung 2.6, S.9). Nimmt man diesen Wert als empirischen Maximalwert können für Porendurchmesser von ca. 20 nm auch Spurdichten von 10^{10} cm^{-2} verwendet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben mit einer Dicke von 30 μm und 60 μm haben Spurdichten von $1 \pm 0.2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ und $1 \pm 0.2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und wurden mit Gold- (Au 25+) oder Xenon (Xe 17+)-Ionen mit einer Energie von ca. 11.1 MeV pro Nukleon bestrahlt. Die bestrahlten Proben werden beidseitig mit UV-Licht für je 3 h belichtet (0.4 mW/cm^2 für $\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$ und 0.15 mW/cm^2 für $\lambda = 280 - 320 \text{ nm}$). Im Laufe der Arbeit konnten große Verbesserungen in Form von deutlich einheitlicheren und kleiner Poren erzielt werden, indem die UV-Intensität der Bestrahlung stark auf 80 mW/cm^2 für $\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$ und 20 mW/cm^2 für $\lambda = 280 - 320 \text{ nm}$ mit einer gleichzeitigen Reduktion der Dauer auf 30 min pro Seite erhöht wurde. Dies wird im Detail bei der Darstellung der Messergebnisse an beiden Probenreihen besprochen. Die genauen Auswirkungen der Vorbehandlung mit UV auf die anschließende Ätzung des Materials sind nicht bekannt. Sie ist jedoch notwendig zur Erzeugung der zylindrischen Form der Nanoporen mit niedriger Polydispersität. Nach der Belichtung werden die Folien in einer 6 molaren bzw. 2 molaren Natronlauge bei $T = 50.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ geätzt. Die Ätzdauer bestimmt den resultierenden Porendurchmesser und beträgt typischerweise ca. 2 min (6 molar = 6 M) bzw. 7 min (2 molar = 2 M) zur Erlangung von Durchmesser im Bereich von 50 nm. Die Ätzung wird dadurch gestoppt, dass eine Probe hintereinander in 3 Wasserbäder getaucht wird, wobei im letzten Fall reines (destilliertes oder voll-entsalztes) Wasser zur abschließenden Reinigung verwendet wird.

Die Elektronendichte der Polycarbonatmatrix kann mit Hilfe der typischen Massendichte von Polycarbonat von $\rho = 1.20 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ gemäß der Gleichung

$$\rho_e = \frac{Z_m \rho}{M_m} N_A \quad (3.1)$$

mit der Molmasse des PC-Monomers $M_m = 254 \text{ g/mol}$, der Anzahl der Elektronen pro Monomer $Z_m = 134$ und der Avogadro-Zahl N_A errechnet werden. Damit ergibt sich für die typischerweise amorphe Phase von PC $\rho_e = 381 \pm 19 \text{ e/nm}^3$ (siehe auch Tabelle 3.2, S.30). Abbildung 3.4 zeigt die chemische Strukturformel des Bisphenol-A Polycarbonat.

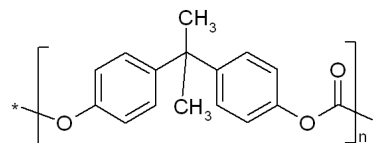


Abbildung 3.4: Darstellung der chemischen Struktur von Bisphenol-A Polycarbonat

Die Besonderheit der ITPC-Proben ist die zweidimensional statistische Verteilung der Nanoporen, wodurch der reine Zylinderformfaktor mit Hilfe von SAXS-Messungen beobachtet werden kann. Zusätzlich ist die Möglichkeit der stufenlosen Einstellung der Porendurchmesser und -dichte sehr vorteilhaft. Es können Poren mit einem Durchmesser von ca. 10 nm bis zu einer beliebigen Größe und mit einer Spur bis zu einer beliebig hohen Dichte hergestellt werden.

3.4 Nanoporöses Aluminiumoxid, npAlox

Das nanoporöse Aluminiumoxid, npAlox, wird durch einen mehrstufigen elektrochemischen Oxidationsprozess hergestellt. Im Ergebnis erhält man Plättchen aus Aluminiumoxid mit lokal hexagonal geordneten, streng parallel zueinander laufenden Poren mit einem Durchmesser und Abständen im Nanometerbereich. Ausgangspunkt ist ein vorpoliertes Aluminiumplättchen von ca. 1 mm Dicke und einer Reinheit von ca. 99.93%. Diese Reinheit hat sich im Vergleich mit anderen hochreinen Aluminiumplättchen mit 99,999% als ausreichend herausgestellt.

Das Aluminiumplättchen kann optional bei 400°C getempert und nochmals durch einen elektrochemischen Polierungsprozess vorbehandelt werden, um undefinierte und zufällige Oberflächenstrukturen zu entfernen. Es folgt ein Bad für ca. 5 min bei 70 - 80 °C in Chromphosphorsäure ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{CrO}_4$), um die auf jeder üblichen Aluminiumoberfläche stets vorhandene ca. 3 - 5 nm dicke, native Oxidschicht aufzulösen. Nach Reinigung in Wasser wird der erste Oxidationsschritt durchgeführt. Dabei werden zwei dieser Aluminiumplättchen einmal als Anode und einmal als Kathode in eine Elektrolytlösung derart eingebaut, dass ca. 5 % der Plättchenhöhe aus der Lösung ragen. Man verwendet Aluminium als Gegenelektrode (Kathode) damit keine Fremdionen in die Elektrolytlösung gelangen, da an der Kathode die Reduktion stattfindet, wobei Wasserstoff gebildet wird und Aluminiumionen in Lösung gehen. An der Anode findet der Oxidations- und Ätzschritt zu dem nanoporösen Aluminiumoxid statt. Die Wahl des Elektrolyten und der anzulegenden Spannung richtet sich nach dem angestrebten Porendurchmesser. Auch die Temperatur der Ätzlösung kann variiert werden und liegt typischerweise bei 0 °C. Bis ca. 10 Volt wird eine Mischung aus 4 % Oxalsäure ($\text{C}_2\text{O}_2\text{OH}_2$) und 4 % Schwefelsäure (H_2SO_4) in Wasser verwendet, zwischen ca. 10 V und 30 V eine 4 - 10 %ige Schwefelsäure, zwischen ca. 30 V und 120 V eine 10 %ige Oxalsäure und ab ca. 120 V eine Phosphorsäurelösung (H_3PO_4). Es haben sich empirisch drei Spannungen mit 20 V, 25 V und 40 V herausgestellt, bei denen eine besonders gute hexagonale Ordnung erreicht wird. Unter diesen wird für 40 V die beste hexagonale Ordnung erlangt. Die beste Ordnung wird durch die Verwendung einer elektronenlithographisch hergestellten Schablone erreicht, die die Aluminiumplättchen vorstrukturieren. Grobe Faustregeln zur Bestimmung der resultierenden Porengrößen können aus Tabelle 3.1 zusammen mit Abbildung 3.5 abgelesen werden [40]. Liegt die Spannung erstmalig an dem Plättchen an, wird

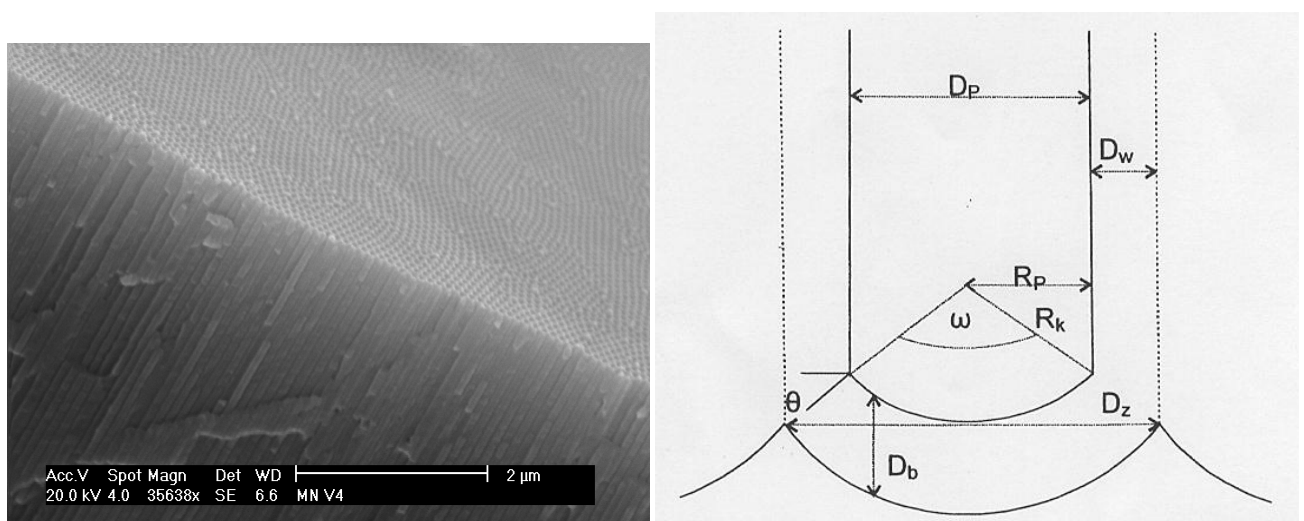


Abbildung 3.5: Darstellung einer elektronenmikroskopischen Aufnahme von nanoporösem Aluminiumoxid (links). Es wird besonders der streng parallele Verlauf der Poren und die gute 2D hexagonale Ordnung deutlich. An der schematischen Darstellung der Porengeometrie aus [40] (rechts) werden die Parameter aus Tabelle 3.1 eingeführt.

das Aluminium von der Oberfläche ausgehend zu amorphem Aluminiumoxid oxidiert. Zunächst bildet sich eine kompakte, dünne Oxidschicht, die im weiteren Verlauf an mehreren Stellen rissig wird. In die Risse dringt die Elektrolytlösung ein und ätzt die darunter liegende Aluminiumschicht. Dort bildet sich die Oxidationsfront. Dieser Prozess läuft innerhalb weniger Minuten ab, wobei die Anordnung der „Risse“ in ein Gleichgewicht hineinläuft und sich die hexagonale Ordnung ausbildet. Die Oxidation verläuft ca. 12 h bei einer Spannung von 20 V, ca. 4 h bei 25 V und ca. 24 h bei 40 V. Dadurch ergibt sich eine Schicht von 40 bis 100 µm. Um diese Oxidschicht vom Aluminium abzulösen wird die Polarität der Spannung umgekehrt, so dass an der ehemaligen Oxidationsfront (an der Grenzschicht zwischen Aluminium und Aluminiumoxid) eine Reduktion unter Wasserstoffbildung stattfindet. Da die Ätzung der Nanoporen noch nicht ganz bis an diese Stelle vorangeschritten ist,

Parameter	Wert
Porendurchmesser D_p	1,29 nm/V
Barriereschichtdicke D_B	1,04 nm/V
Zellwanddicke D_W	0,75 nm/V
Zellendurchmesser D_Z	2,77 nm/V
Porenradius R_p	0,65 nm/V
Krümmungsradius R_K	0,91 nm/V
Zellwinkel θ	45°
Krümmungswinkel ω	90°

Tabelle 3.1: Darstellung der Parameter, die die Porengeometrie von nanoporösem Aluminiumoxid bestimmen (aus [40]). Anhand der Abhängigkeit der Porengeometrie von der im Herstellungsprozess angelegten Spannung können wichtige Größen eingestellt werden.

kann der Wasserstoff nicht entweichen, sondern drückt sich an der Grenzschicht zur Seite weg und läuft dort entlang bis das Probenende erreicht ist. Dadurch löst sich die Oxidschicht ab, die der Wasserstoff „abgesprengt“ hat. Nach dieser ersten Stufe hat sich auf der Aluminiumschicht an der Oxidationsfront eine hexagonale Vortexurierung gebildet. Nachdem dieses Aluminiumplättchen wie zuvor in Chromphosphorsäure eingelegt und mit Wasser abgespült wurde, beginnt der zweite Oxidationsschritt analog zum ersten. Durch die Vortexurierung kann sich von Beginn an eine bessere Ordnung ausbilden, die sich in nachfolgenden Oxidationsschritten weiter erhöhen kann. Typisch sind ca. 4 Prozessschritte. Die Rückseite des Aluminiumoxidplättchens ist nach der Abtrennung noch geschlossen und kann durch einen Plasma-Ätzprozess geöffnet werden. Weitere Informationen zur Probenherstellung können z.B. in [50] nachgelesen werden.

Damit können sowohl in der Form als auch in der strukturellen Anordnung wohldefinierte Nanoporen erhalten werden, die streng parallel zueinander und senkrecht zur Membranoberfläche verlaufen (siehe Abb. 3.5 (links)). In den Ebenen parallel zur Oberfläche existiert lokal eine zweidimensional hexagonale Ordnung. Auf einer größeren Längenskala betrachtet, bilden sich viele Bereiche mit dieser Gitteranordnung heraus, die eine beliebige Orientierung zueinander besitzen. Dies ist analog zum Mittel eines Pulvers einer typischen Kristallprobe. Abbildung 4.16, S.56 stellt zwei weitere elektronenmikroskopische Bilder typischer npAlox-Proben dar. Es sollte beachtet werden, dass um die Poren eine zylindrische Schale vorliegt, in der das Aluminiumoxid mit Elektrolytionen verunreinigt ist. Lediglich im Bereich zwischen den Poren findet sich relativ reines, amorphes Aluminiumoxid [50].

Damit steht ein weiteres, nanoporöses Probensystem zur Verfügung, wobei innerhalb gewisser Grenzen geometrische Eigenschaften, wie der mittlere Porendurchmesser und -abstand durch Veränderung des Herstellungsprozesses einstellbar sind. Im Gegensatz zu dem ITPC-Probensystem liegt hier neben der zylindrischen Porenform eine zusätzliche Schale vor, mit einem Elektronendichtekontrast, der mit Hilfe von SAXS-Messungen untersucht werden kann. Darüber hinaus gibt es eine Anordnung der Poren auf einem zweidimensionalen Gitter, das die Streukurve bestimmt. Zudem handelt es sich hier um eine anorganische Probe mit sehr großer Grenzflächenenergie.

3.5 Polyisobutylen-*block*-Poly- ϵ -caprolacton, PIB-*b*-PECL

In diesem Abschnitt wird das zweite Hauptprobensystem vorgestellt, das zur Füllung der Poren ausgewählt wurde. Die Begründung für dessen Wahl sowie die für diese Arbeit maßgeblichen Eigenschaften werden diskutiert. Da sich die Streukurven der Messungen an den ITPC-Proben mit wesentlich weniger freien Parametern beschreiben lassen (siehe Kapitel 4.6, S.61) wurde in dieser Arbeit ausschließlich das ITPC-Probensystem als Matrix zur räumlichen Einschränkung verwendet. Daraufhin wurde ein Diblock-Copolymer gesucht, das dazu möglichst

ideal passt. Die Wahl fiel auf das Polyisobutylen-*block*-Poly- ϵ -caprolacton, PIB-b-PECL. Eine Besonderheit dieses



Abbildung 3.6: Darstellung der chemischen Struktur von PIB (links) und PECL (rechts)

Polymers ist, dass der Block bestehend aus PECL eine dem PC sehr ähnliche Elektronendichte aufweist. Liegt das Diblock-Copolymer gefüllt in den ITPC-Nanoporen vor, so ist im Streuexperiment aufgrund des Kontrastes nur noch die Streuung an dem PIB-Block zu sehen (siehe Elektronendichten in Tabelle 3.2, S.30). Dazu besitzt PIB einen möglichst großen Unterschied der Elektronendichte zu beiden anderen Materialien.

Notwendig für die Durchführung der Experimente ist ein ausreichend großer zugänglicher Temperaturbereich. Dieser wird durch die Glasübergangstemperatur des PC (ca. 150 °C) nach oben eingeschränkt. Da das Material durch die Bestrahlung, Belichtung und Ätzung zusätzlichen Einwirkungen ausgesetzt wurde, wird für temperaturabhängige Messungen zur Sicherheit eine Temperatur-Obergrenze von 120 °C festgelegt. Es wurde mit Hilfe von SAXS-Messungen überprüft, dass sich die Geometrie der Nanoporen des ITPC bei Temperaturen unterhalb dieser Grenze nicht verändert. Die Obergrenze hat zur Folge, dass die Ordnungs-Unordnungs-Temperatur T_{OD} der Mikrophasenseparation und sonstige eventuelle Übergänge (z.B. Kristallisation) unterhalb dieses Temperaturbereichs stattfinden müssen. Der Übergang der Mikrophasenseparation hängt in erster Linie vom Volumenverhältnis f und vom Produkt des χ -Parameters mit dem Polymerisationsgrad N ab (siehe Phasendiagramm Abbildung 2.5, S.19). Da für ein gegebenes Diblock-Copolymer nur der Polymerisationsgrad in der Synthese variiert werden kann, muss für ein gewünschtes Volumenverhältnis der Wert des χ -Parameters derart abgeschätzt werden, dass ein passender Polymerisationsgrad hergestellt wird. Kürzere Ketten senken die Übergangstemperatur. Auch die Gyrationradien der Blöcke hängen vom Polymerisationsgrad ab ($R_g \propto \sqrt{N}$). Dies ist deshalb zu beachten, da die Nanoporen eine ausreichende räumliche Einschränkung für das Polymer bieten sollen. Als Maß dafür dient das Verhältnis des Porenradius zum Gyrationradius, das nicht zu groß werden darf. Abgesehen von diesen spezifischen Anforderungen sollen die Proben mit hoher Reinheit und Einheitlichkeit der Molmassenverteilung synthetisierbar sein. Und sie müssen im genannten Temperaturbereich stabil sein. All diese genannten Anforderungen erfüllt das Diblock-Copolymer PIB-b-PECL. Dazu hat sich die Gelegenheit ergeben, dass eine systematische Reihe dieses Polymers unter Variation der Molekulargewichte speziell für diese Arbeit synthetisiert wurde. Damit stand auch eine Variation des Volumenverhältnisses der Blöcke zur Verfügung. Für die Synthese dieses Diblock-Copolymers wurde eine neue Methode unter speziellen Bedingungen entwickelt, um eine hohe Reinheit und niedrige Polydispersität zu gewährleisten. Mit Hilfe einer kommerziellen Probe (Polymersource, Eigenschaften siehe Tabelle 3.3, S.31) und einer Probe der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Müller, Universität Bayreuth (Eigenschaften siehe Tabelle 3.3, S.31), konnten Vorabmessungen durchgeführt werden. Anhand dieser Ergebnisse wurden ideale Molekulargewichte abgeschätzt, so dass ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang unter der Temperaturobergrenze zu erwarten war.

Das PIB wird in Motorölen verwendet und besitzt eine unkritische Temperaturstabilität. Das PECL ist biologisch und thermisch abbaubar und wird beispielsweise zur Wasseraufbereitung [4] eingesetzt. Wie in verschiedenen Arbeiten gezeigt wurde ([41], [28], [43], [55], [62]) ist das Polymer im Bereich von ca. 200 bis 250 °C stabil. Allerdings senkt sich diese Temperaturgrenze mit niedrigerem Molekulargewicht, so dass in dieser Arbeit Temperaturen über 150 °C vermieden wurden. Die Stabilität wurde zudem auch mit Hilfe von DSC-Messungen untersucht (siehe Kapitel 4.1, S.32). Somit passt das Polymer auch bezüglich der Temperaturstabilität optimal

zu dem ITPC-Porensystem. Darüber hinaus ist die Wahl von PIB-b-PECL interessant, da ein Diblock-Copolymer in dieser Zusammensetzung bisher nicht untersucht wurde. Das Homopolymer PIB ist eines der am besten untersuchten Polymere überhaupt. Dadurch gibt es zu jeder polymertypischen Eigenschaft Literaturwerte. Die Fähigkeit des PECL-Blocks zu kristallisieren führt zu zusätzlichen Effekten. So kristallisieren Diblock-Copolymere, bei denen ein Block kristallisierfähig ist im thermodynamischen Gleichgewicht [10], [64], [61]. Damit wurde ein Probensystem für diese Arbeit zur Verfügung gestellt, das optimal auf das nanoporöse Matrixsystem abgestimmt ist.

Ergänzend zu den Diblock-Copolymerproben wurden, insbesondere für die Experimente zur Untersuchung des Füllprozesses der Nanoporen, Homopolymere der beiden jeweiligen Blöcke verwendet. Es wurden zwei Homopolymere PIB mit einer Molmasse von $M = 2.800$ g/mol von Acros Organics (CAS: 9003-27-4) und mit $M = 73000$ g/mol und einer Polydispersität von 1.22 (Fluka, Sigma-Aldrich) gekauft. Das PECL mit $M = 14000$ g/mol wurde von Aldrich (CAS: 24980-41-4) gekauft.

Die Eigenschaften der Polymere bezüglich der oben genannten Anforderungen und eine Übersicht über das Probensystem werden in den Tabellen 3.2 und 3.3 zusammenfassend dargestellt. Der Volumenteil, der üb-

		PC	PIB	PECL
Molmasse des Monomer	M_m [g/mol]	254	56	114
Anzahl Elektronen des Monomer	Z_m [1]	134	32	62
Massendichte	ρ [g/cm ³]	$1.20^{*2} \pm 0.06$	$0.91^{*3} \pm 0.01$	$1.09-1.20^{*5} \pm 0.02$
Elektronendichte	ρ_e^{*1} [e/nm ³]	381 ± 19	313 ± 4	$357-393 \pm 8$
Glasübergang	T_g [°C]	$150^{*2} \pm 10$	$-73^{*4} \pm 13$	$-68^{*4} \pm 10$
Schmelztemperatur	T_m [°C]	-	-	$53^{*4} \pm 5$
Oberflächenspannung	σ [mN/m]	-	$30 \pm 3^{*6,7}$	$40 \pm 5^{*8}$
Fließviskosität	η [Pa s]	-	$2.5 \pm 0.2 (50^\circ)^{*9}$	$14 \pm 1 (80^\circ)^{*9}$
Kontaktwinkel auf geätztem PC	ϕ_c [°]	-	$39 \pm 5^{*6}$	$45 \pm 5^{*6}$

Tabelle 3.2: Übersicht einiger wichtiger Materialeigenschaften von PC, PIB und PECL; ^{*1} berechnet nach Gleichung 3.1, ^{*2} bei $T = 25^\circ\text{C}$ nach [3], ^{*3} bei $T = 25^\circ\text{C}$ nach [16] und Herstellerangaben, ^{*4} bei $T = 25^\circ\text{C}$ nach Herstellerangaben und eigenen DSC Messungen (siehe 4.1, S.32), ^{*5} nach [26], [38] und Herstellerangaben, ^{*6} gemessen mit Kontaktwinkelmessgerät FM40 Easy Drop, Krüss GmbH, ^{*7} nach [12], ^{*8} nach [6], ^{*9} gemessen mit Viskosimeter und Rheometer (siehe Ergebnisse 4.3, S.39)

licherweise für den Minoritätsblock A (hier PECL) angegeben wird, berechnet sich mit dem Molekulargewicht der Blöcke $M_{A/B}$ und der Massendichte $\rho_{A/B}$ nach

$$f_A = \frac{M_A/\rho_A}{M_A/\rho_A + M_B/\rho_B} \quad (3.2)$$

Probe	$M(\text{PIB})$ [g/mol]	$M(\text{PECL})$ [g/mol]	M_g [g/mol]	M_w/M_n [1]	$f(\text{PECL})$ *
Polymersource	5000	14400	19400	1.16	0.70 ± 0.021
Uni Bayreuth	3200	13700	16900	1.3	0.81 ± 0.023
Nr.1	7783	10087	17870	1.09	0.52 ± 0.019
Nr.2	7783	3687	11470	1.05	0.28 ± 0.018
Nr.3	7783	7067	14850	1.02	0.43 ± 0.017
Nr.4	7783	478	8261	1.03	0.05 ± 0.017
Nr.5	4306	2027	6333	1.02	0.28 ± 0.017
Nr.6	4306	1763	6069	1.03	0.26 ± 0.017
Nr.7	4306	995	5301	1.05	0.16 ± 0.018

Tabelle 3.3: Übersicht wichtiger Eigenschaften des PIB-b-PECL Probensystems; * berechnet nach Gleichung 3.1; Die Fehler von f wurden aus der Unsicherheit der Dichte und der Polydispersität der Molekulargewichte abgeschätzt.

4 Beschreibung der Durchführung und Diskussion der Messergebnisse

In diesem Kapitel werden Messungen zur Charakterisierung von nanoporösem Aluminium und ionenspurgeätztem Polycarbonat dargestellt und diskutiert. Außerdem werden in situ SAXS-Messungen des Füllprozesses von Polymerschmelzen in ITPC-Nanoporen vorgestellt und quantitativ ausgewertet. Dazu ist es notwendig zunächst die Polymermaterialien hinsichtlich der dazu benötigten Materialeigenschaften zu charakterisieren. Dafür wurden kalorimetrische Messungen, Kontaktwinkelmessungen, temperaturabhängige SAXS-Messungen und die Bestimmung der Viskosität durchgeführt. Schließlich werden die Ergebnisse von Messungen an ITPC-Nanoporen gefüllt mit dem Diblock-Copolymer PIB-b-PECL Nr.5 dargestellt und diskutiert.

Die in diesem Kapitel angegebenen Messunsicherheiten von Größen die aus der Anpassung mit einer Modellfunktion erhalten wurden, sind aufgerundete Fehler, die aus der Fitprozedur des Programmes IGOR ausgegeben wurden. Dabei wird der Levenberg-Marquardt Algorithmus für die nichtlineare Anpassung einer Modellfunktion verwendet, mit dem Ziel den χ^2 -Wert mit $\chi^2 = \sum ((f(x_i) - y_i) / \sigma_i)^2$ zu minimieren. Es ist $f(x_i)$ der Funktionswert des Modells an der Stelle der Messwertvariablen x_i , y_i der zugehörige Messwert und σ_i seine Standardabweichung. Die Unsicherheiten errechneter Größen wurden mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung nach Gauß durchgeführt. In den Darstellungen, in denen schwarze oder rote durchgezogene Linien einen Fit einer Modellfunktion an die Messdaten repräsentieren, zeigen gestrichelte Linien die Fortsetzung des Modellverlaufs über die Fitgrenzen hinaus an.

4.1 Kalorimetrische Charakterisierung der Polymere

Die kalorimetrische Messung (differential scanning calorimetry, DSC) von Polymerproben ist unerlässlich für eine vollständige Charakterisierung der Proben. Sie liefert Informationen über die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen und deren spezifische Enthalpien sowie der Glasübergangstemperaturen. Zudem kann man aus den DSC-Ergebnissen Schlüsse auf die Reinheit und Temperaturbeständigkeit der Proben ziehen. Es wurden DSC-Messungen an kommerziellen PECL-, PIB-Homopolymeren und PIB-b-PECL-Diblock-Copolymeren durchgeführt. Weiterhin wurde das Probensystem, dargestellt in Tabelle 3.3, S.31, und eine weitere Diblock-Copolymer-Probe der Universität Bayreuth aus der Arbeitsgruppe von Prof. Axel Müller vermessen. Abgesehen von der Bestimmung charakteristischer Temperaturen, soll für das PECL-Homopolymer und das Diblock-Copolymer Nr.5 das Kristallisationsverhalten nach Lagerung bei Raumtemperatur und bei hohen Temperaturen untersucht werden, da sich bei dem PECL-Block des Copolymeren in den später diskutierten SAXS-Messungen Umstrukturierungsprozesse der kristallinen Phase andeuten.

Durchführung der DSC-Messungen

Für die DSC-Messungen wurden Probenmengen zwischen 5 und 10 mg eingewogen. Es wurde zunächst ein Durchlauf zu einer Temperatur oberhalb der zu erwartenden Kristallisationstemperatur durchgeführt, damit die Probe idealen Kontakt mit dem Tiegel erreicht. Anschließend wurden Durchläufe unterhalb des zu erwartenden Glasübergangs und über der Schmelztemperatur durchgeführt. Die Kühl- bzw. Heizrate betrug in allen Fällen 10 K/min. Für Darstellungen von DSC-Ergebnissen wird an der Ordinate in vielen Fällen der Wärmefluss dargestellt. Daher werden die Messwerte mit positiver (Heiz-)Rate üblicherweise positiv und mit negativer (Abkühl-)Rate negativ dargestellt. In dieser Arbeit wird die massenspezifische Wärmekapazität gegenüber der Temperatur dargestellt, da diese Information allgemein vergleichbar ist. Aus Gründen der Übersicht wurde diese

Art Darstellung von positiven Werten für den Aufheizvorgang und von negativen Werten für den Abkühlvorgang auch für die Darstellung der spezifischen Wärmekapazität beibehalten, obwohl eine negative Wärmekapazität nicht physikalisch richtig ist.

Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der DSC-Messungen

Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind beispielhaft in Abbildung 4.1 und zusammenfassend in Tabelle 4.1 dargestellt. In der Tabelle sind ebenfalls die Messunsicherheiten angegeben. Eine genauere Auswertung der verschiedenen Übergangstemperaturen und der Enthalpien zeigt keine systematische Abhängigkeit von den Molekulargewichten, weshalb auf eine solche Darstellung verzichtet wird. In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen an den kommerziellen Homopolymeren a) PECL und b) PIB und beispielhaft an zwei Diblock-Copolymeren c) Probe Nr.1 und d) Nr.5 dargestellt. Die massenspezifischen Wärmekapazitäten

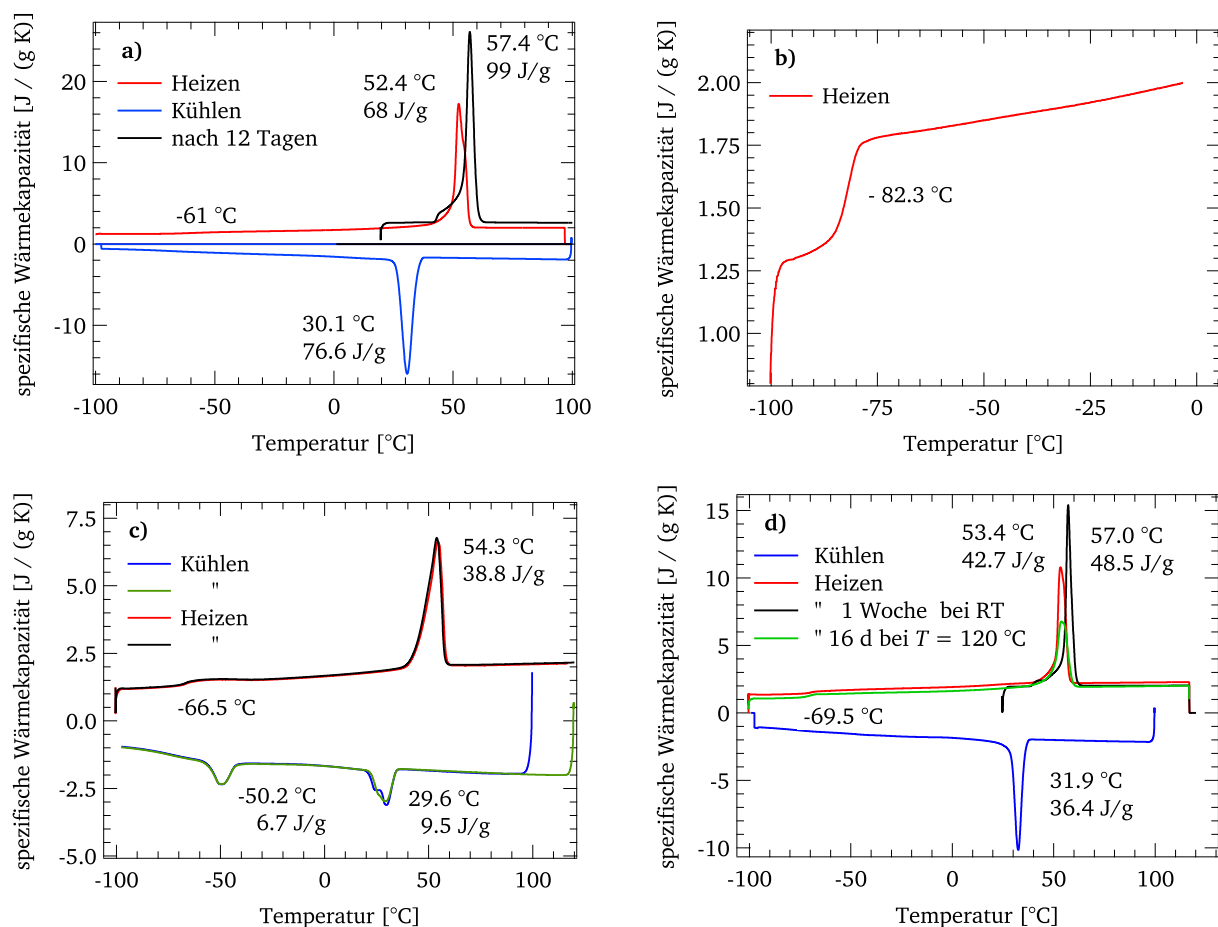


Abbildung 4.1: Darstellung der Ergebnisse der DSC-Messungen ausgewählter Proben: a) PECL-Homopolymer, b) PIB-Homopolymer, c) PIB-b-PECL Nr.1, d) PIB-b-PECL Nr.5. An den dargestellten Kurvenverläufen, lassen sich alle im Text erwähnten Phänomene diskutieren. Messunsicherheiten sind in Tabelle 4.1 angegeben. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug in allen Fällen $10 K/min$. Für PECL (a) und PIB-b-PECL Nr.5 (d) wurde die rote Kurve direkt nach der Kristallisation gemessen wohingegen die schwarze Heizkurve das Schmelzen der Probe nach 12 Tagen bzw. 1 Woche Lagerung bei Raumtemperatur anzeigt. Durch die Temperaturverschiebung wird ein zwischenzeitlicher Umlagerungsprozess angezeigt. Die grüne Kurve in (d) zeigt die Temperaturstabilität des Materials bei 16 tägiger Lagerung bei $T = 120^{\circ}C$ bei einem Druck von $p \approx 40 mbar$ an.

ten entsprechen typischen Werten für Polymere. Das PECL-Homopolymer ist kristallisierfähig und zeigt eine

Schmelztemperatur von $T_m = 52.4\text{ °C}$. Anhand der Enthalpie für den idealen, kristallinen Zustand des PECL aus [38] mit $\Delta h^* = 135.44\text{ J/g}$ wird der Kristallinitätsgrad mit $\phi_c = 57 \pm 7\%$ abgeschätzt. Außerdem zeigt PECL einen schwachen Glasübergang des amorphen Anteils bei $T_g = -61\text{ °C}$. Wird das Polymer 12 Tage bei Raumtemperatur, einer Temperatur weit über dem Glasübergang aber unter der Kristallisationstemperatur, gelagert, lässt sich eine Verschiebung der Schmelztemperatur von $\Delta T = 5\text{ K}$ feststellen. Bei einer direkt anschließenden Heizkurve, findet sich exakt die ursprüngliche Temperaturabhängigkeit wieder. Als möglicher Grund der Temperaturverschiebung kann eine Nachkristallisation in Form einer Streckung der Kristallit-Kettensegmente stattgefunden haben. Da es sich bei der Teilkristallisation von Polymeren nicht um einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand, sondern um einen kinetisch getriebenen oder kinetisch kontrollierten Prozess handelt, kann das System durch Nachkristallisation einen energetisch günstigeren Zustand erreichen, der sich in Form einer Temperaturverschiebung und einer höheren Schmelzenthalpie zeigen kann.

PIB zeigt einen Glasübergang bei $T_g = -82.3\text{ °C}$ und keine teilkristalline Phase.

Die Diblock-Copolymere zeigen einen Phasenübergang erster Ordnung, der aufgrund der Nähe zur Kristallisations- und Schmelztemperatur des PECL-Homopolymers als Kristallisation des PECL-Blocks identifiziert werden kann. Außerdem ist ein Glasübergang beider Blöcke erkennbar. In Abbildung 4.1 (c) ist beispielhaft zu sehen, dass die drei höhermolekularen Diblock-Copolymere zwei wohl separierte Kristallisationstemperaturen mit einem Temperaturunterschied von ca. 80 K aufweisen (siehe Tabelle 4.1). Auch hier könnten Umstrukturierungsprozesse der Kristallite der Grund sein, die durch die Temperatursenkung energetisch favorisiert werden. Der PECL-Block könnte zunächst in einer ein- oder mehrfach gefalteten Struktur kristallisiert vorliegen. Bei weiterer Abkühlung könnten sich dann die Kettensegmente der kristallinen Phase strecken. Dies ist bekannt für die Kristallisation von PEO-PPO-PEO Triblock-Copolymeren [68] [69]. Probe Nr.4 zeigt nur eine Andeutung von Kristallinität (siehe Tabelle 4.1). Dies erklärt sich dadurch, dass diese Probe den geringsten Molekulargewichtsanteil von PECL besitzt. Probe Nr.5 zeigt nur einen Kristallisationspeak, aber ebenfalls eine Temperaturverschiebung von $T = 3.6\text{ K}$ nach einer Lagerung von 1 Woche bei Raumtemperatur. Auch hier zeigt sich bei einer direkt anschließenden Heizkurve das exakt ursprüngliche Temperaturverhalten. Bei dieser Probe werden ebenfalls Umstrukturierungsprozesse der kristallinen Phase als Ursache vermutet. Mit Hilfe von SAXS-Messungen an PECL und Probe Nr.5, die im nachfolgenden Kapitel 4.2 und in Kapitel 4.5, S.42 dargestellt werden, findet eine weiterführende Diskussion der Struktur beider Proben statt. Die grüne Messkurve zeigt die Temperaturstabilität des Materials bei 16 tägiger Lagerung bei $T = 120\text{ °C}$ bei einem Druck von $p \approx 40\text{ mbar}$ an. Dies ist ein wichtiger Nachweis, da Füllexperimente mit dieser Probe unter diesen Bedingungen erfolgt sind. Wird mit Hilfe der Enthalpie des idealen, kristallinen Zustandes die Kristallinität des Anteils des PECL-Blocks errechnet, so ergibt sich mit $\Delta h = 48.5\text{ J/g}$ ein Wert von $\phi_c = 128\%$. Dies kann einerseits an einer großen Unsicherheit dieses idealen Enthalpiewertes liegen oder dieser Wert zeigt den Unterschied der Kristallisation eines Homopolymeren und eines kristallisierfähigen Diblock-Copolymeren an. Denn letztere haben die Fähigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht zu kristallisieren.

Probe Nr.7 zeigt im DSC-Experiment eindeutige Hinweise auf thermische Zersetzung ab ca. $T \approx 75 \pm 3\text{ °C}$ und wird deshalb in den folgenden Messungen nicht weiter untersucht.

Zusammenfassung der Ergebnisse der DSC-Messungen

In den DSC-Messungen wird die Kristallisation des PECL-Blocks der Diblock-Copolymere eindeutig identifiziert. Für die PIB-b-PECL-Proben mit höherem PECL Molekulargewicht werden zwei sehr weit separierte Kristallisationsbeiträge mit $\Delta T \approx 80\text{ K}$ beobachtet. PIB-b-PECL Nr. 4 zeigt keinen nennenswerten Kristallisationsbeitrag. PIB-b-PECL Nr. 7 zeigt deutliche Spuren von Zersetzung. Durch eine Lagerung des PECL-Homopolymers und des Copolymers Nr.5 und eine anschließende DSC-Messung zeigt sich eine Temperaturverschiebung von ca. 3-5 K, die auf eine Nachkristallisation schließen lässt. Damit resultieren aus den Ergebnissen der DSC-Messungen

Nr.	M_{PIB} [g/mol]	M_{PECL} [g/mol]	$T_{c,1}$ [°C]	$T_{c,2}$ [°C]	T_m [°C]	T_g [°C]	$\Delta h(T_{c,1})$ [J/g]	$\Delta h(T_{c,2})$ [J/g]	$\Delta h(T_m)$ [J/g]
HP	2800	0	-	-	-	-82.3 ± 0.4	-	-	-
HP	0	14000	30.1 ± 0.5	-	52.4 ± 0.4	61 ± 2	76.6 ± 0.9	-	68 ± 2
PS	5000	14400	29.2 ± 0.4	-41.0 ± 0.2	53.5 ± 0.2	-64.4 ± 0.3	12.4 ± 0.9	18.7 ± 0.3	56.0 ± 0.4
BT	3200	13700	28.6 ± 0.2	-	55.7 ± 0.2	61.4 ± 0.1	58.5 ± 0.3	-	56.2 ± 0.3
1	7783	10087	29.6 ± 0.2	-50.2 ± 0.2	54.3 ± 0.2	-66.5 ± 0.1	9.5 ± 0.5	6.7 ± 0.1	38.8 ± 0.2
2	7783	3687	28.3 ± 0.1	-57.5 ± 0.5	49.4 ± 0.2	-67.6 ± 0.2	3.3 ± 0.1	2.2 ± 0.4	30.7 ± 0.2
3	7783	7067	(16.6)	-63.6 ± 0.7	45.1 ± 0.5	-68.6 ± 0.4	(0.08)	3.4 ± 0.2	20.7 ± 0.6
4	7783	478	-	-	(45 \pm 5)	-67.6 ± 0.5	-	-	(2.5 \pm 0.5)
5	4306	2027	31.9 ± 0.3	-	53.4 ± 0.4	-69.5 ± 0.3	36.4 ± 0.6	-	42.7 ± 0.1
6	4306	1763	34.1 ± 0.4	-	53.4 ± 0.1	-69.2 ± 0.2	26.9 ± 0.1	-	32.6 ± 0.1
7	4306	995	23.8 ± 0.4	-	38.5 ± 0.5	-71.1 ± 0.3	5.9 ± 0.3	-	7.6 ± 0.3

Tabelle 4.1: Übersicht der Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen an den Polymeren. Werte in Klammern sind aufgrund der niedrigen Enthalpie sehr unsicher. M_x : Molmasse Stoff x, $T_{c,i}$: i. Kristallisationstemperatur, T_m : Schmelztemperatur, T_g : Glasübergangstemperatur, $\Delta h(T_x)$: Schmelz- bzw. Kristallisationsenthalpie, HP: Homopolymer, PS: Polymersource, BT: Bayreuth; Details werden im Text beschrieben.

wichtige Informationen der Temperaturabhängigkeit der Polymerproben, die für die spätere Identifikation der Streubeiträge wichtig sind. Dies gilt insbesondere für die Kristallisations- und Schmelztemperaturen sowie das Verhalten nach Lagerung.

4.2 SAXS-Messungen an dem Homopolymer PECL

Die DSC-Messungen zeigen eine Kristallisation des PECL-Blocks. Wie später in der Arbeit gezeigt wird, treten an den Streubildern der Diblock-Copolymere ebenfalls Beiträge auf, die als Kristallisation des PECL-Blocks interpretiert werden. Um diese Streubeiträge genauer zu identifizieren und mehr Informationen über ihre Temperaturabhängigkeit zu erhalten, wurden an dem Homopolymer PECL temperaturabhängige SAXS-Messungen durchgeführt.

Durchführung der SAXS-Messungen an PECL

Die Streuung aller in dieser Arbeit untersuchten Polymerproben ist im Gegensatz zur Streuung an den Nanoporen stets isotrop auf dem 2D-Detektor, weshalb die Streubilder der Polymerproben mit dem Programm SAXSGUI aus den Detektorbildern gewonnen werden konnten. Aufgrund des Einflusses des Primärstrahlfängers und einer geringfügig schwächeren Effizienz von Kanälen des Detektors rechts neben dem zentralen Detektorbereich wurden die isotropen Streuintensitäten im Azimutwinkelbereich $\alpha = 5^\circ - 300^\circ$ gemittelt und die Streukurven ab $q = 0.008 \text{ \AA}^{-1}$ dargestellt.

Die Messung an PECL erfolgte kühlend ab einer Temperatur oberhalb der Kristallisation bei Werten von $T = 60^\circ\text{C}$ und dann von $T = 50^\circ\text{C}$ bis $T = -50^\circ\text{C}$ in Schritten von $\Delta T = 20 \text{ K}$. Der Transmissionswert der Primärstrahlintensität blieb während aller Messungen konstant und nach Ausbau der Probe wurden keinerlei Luftblasen oder Inhomogenitäten festgestellt. Bei den Temperaturen von 50°C und 30°C fanden drei Messungen à zwei Stunden statt. Für alle weiteren Temperaturen wurden 2 Messungen à 45 min mit einer Temperierzeit von 45 min dazwischen durchgeführt. Alle Streukurven gleicher Temperaturen waren identisch und wurden gemittelt.

In Abbildung 4.2 sind die Streukurven der Messungen bei verschiedenen Temperaturen an PECL dargestellt. Es

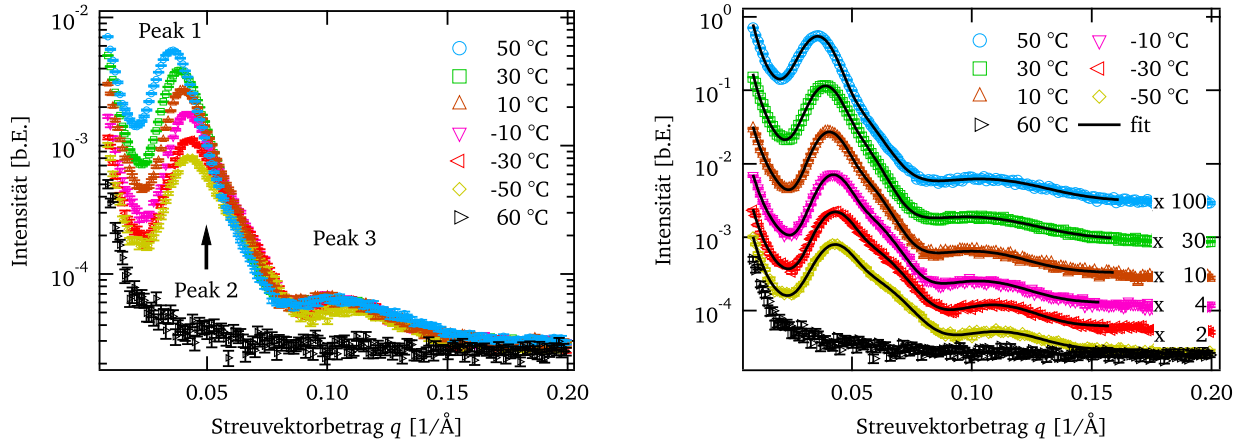


Abbildung 4.2: Darstellung der Streukurven des Homopolymers PECL bei verschiedenen Temperaturen (links). Rechts sind die Intensitäten zur besseren Übersicht mit den angegebenen Verschiebungsfaktoren voneinander getrennt. Zwischen 60 °C und 50 °C findet die Kristallisation statt, erkennbar an drei Streubeiträgen (Peak 1, Peak 2, Peak 3). Mit abnehmender Temperatur verschieben sich die Intensitätspositionen zu höheren q -Werten und die Intensität des stärksten Streubeitrags nimmt deutlich ab.

lassen sich deutlich Streubeiträge der teilkristallinen Struktur identifizieren. Sie sind bei $T = 60$ °C noch nicht zu sehen und erscheinen erst bei $T = 50$ °C. Dies ist mit den DSC-Messungen konsistent. Es sind drei Intensitätsbeiträge beobachtbar, die sich bezüglich der Temperatur unabhängig voneinander verhalten. Man kann eine hohe und eine niedrige Intensität bei $q \approx 0,04$ Å⁻¹ (Peak 1) bzw. $q \approx 0,11$ Å⁻¹ (Peak 3) und besonders für tiefere Temperaturen eine Schulter an der rechten Flanke des stärkeren Peaks (Peak 2) identifizieren. Mit abnehmender Temperatur wandert Peak 1 zu größeren q -Werten und nimmt deutlich an Intensität ab. Peak 3 verändert sich im Vergleich dazu kaum, lässt sich aufgrund seiner Breite jedoch schwer charakterisieren. Die Peakbreite nimmt mit niedrigerer Temperatur deutlich ab. Die Schulter wird mit niedrigerer Temperatur deutlicher sichtbar, da sie stärker als Peak 1 zu höheren q -Werten läuft oder breiter wird. Die Streukurven wurden mit einem Fit von drei gewichteten, normierten Gaußfunktionen $\frac{a_i}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \exp\left\{-\frac{(q-q_i)^2}{2\sigma_i^2}\right\}$ mit $i = 1, 2, 3$ einem Abfall nach einem Potenzgesetz für kleine q -Werte $k \cdot q^b$ und einem konstanten Anteil I_{Untergr} quantitativ ausgewertet. Der Beitrag des zweiten Peaks lässt sich nicht sicher quantitativ bestimmen, da er sehr stark vom Beitrag des ersten Peaks überdeckt ist. Erst bei tiefen Temperaturen wird die Beschreibung verlässlicher.

Es gelingt kein Fit an die Messdaten derart, dass die Positionen im Verhältnis 1 zu 2 zu 3 fixiert werden können. Dies wäre für eine gut geordnete lamellare Struktur zu erwarten, wie sie im einfachsten Fall für teilkristalline Polymere auftritt. Hier jedoch müssen die Positionen unabhängig voneinander variiert werden. Dadurch dass normierte Gaußfunktionen verwendet wurden, entspricht der jeweilige Vorfaktor a_i der Peakfläche. Die Peakbreite ist in allen Fällen relativ groß im Vergleich zur instrumentellen Auflösung die eine Breite von $\sigma_q = 0,0017$ Å⁻¹ hat, weshalb die Auflösung nicht berücksichtigt werden muss. Die Übereinstimmung mit den Messdaten ist exzellent. Jede Information, die in der Streukurve sichtbar ist, wird vollständig beschrieben. Der Exponent b nimmt Werte zwischen -2.3 und -3.0 ein. Abbildung 4.3 fasst die Ergebnisse der Fitprozeduren an allen Streukurven unterhalb der Kristallisationstemperatur graphisch zusammen.

In Abbildung 4.3 links oben ist zu sehen wie mit sinkender Temperatur die Peakflächen der ersten beiden Beiträge abnehmen. Der jeweilige Anteil von Peak 1 und Peak 2 kann nicht eindeutig bestimmt werden, da

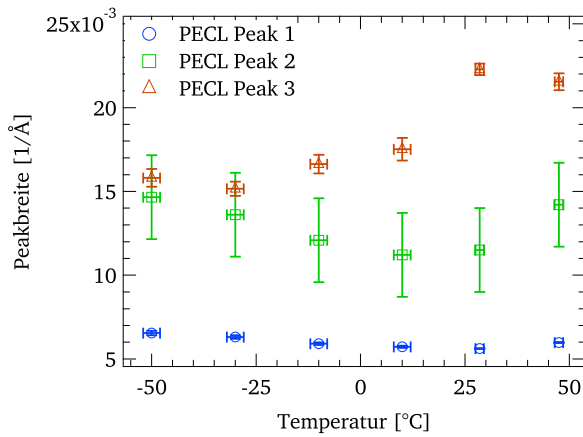
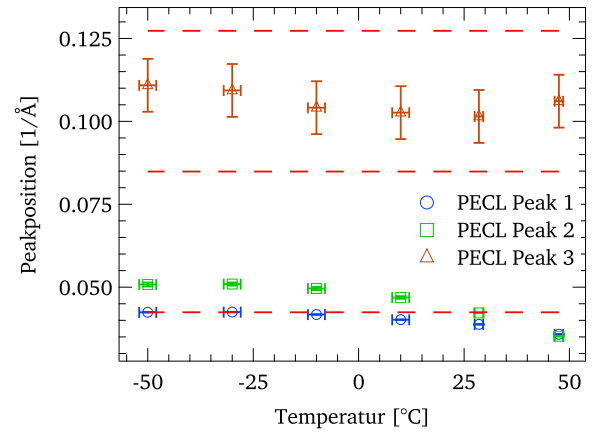
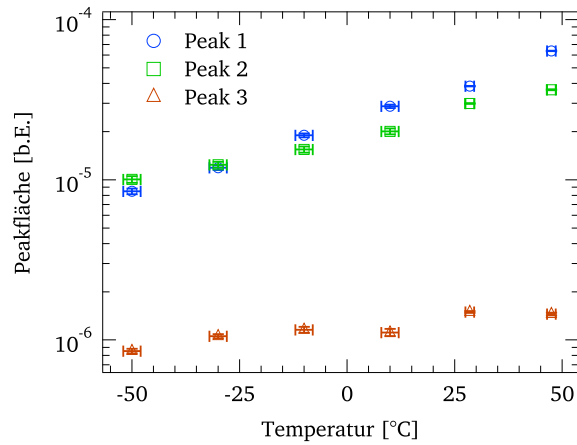


Abbildung 4.3: Quantitative Analyse der Fit-Parameter: Peakfläche (links oben), Peakposition (rechts oben) und Peakbreite (links unten). Die Peakfläche nimmt mit abnehmender Temperatur ab (halb-logarithmische Darstellung). Peak 1 und 2 verschieben sich mit niedriger Temperatur zu größeren q -Werten, wobei sich Peak 2 etwas stärker verschiebt. Die roten, gestrichelten Linien deuten die Positionen der ersten, zweiten und dritten Ordnung des ersten Peaks an. Peak 3 wird mit niedrigerer Temperatur deutlich schmaler. Weitere Tendenzen sind nicht eindeutig zu identifizieren (siehe Text). Die großen Fehler der Breite von Peak 2 und der Position von Peak 3 ergeben sich aus der wechselseitigen Abhängigkeit voneinander und wurden diesbezüglich abgeschätzt.

ihre Beiträge nicht klar genug voneinander getrennt sind. Die Fläche von Peak 3 bleibt fast konstant, zeigt aber ebenfalls eine leichte Tendenz zur Abnahme. Das Integral der Streuintensität über den gesamten Bereich des Streuvektorbetrags nennt man Invariante. Finden Umlagerungsprozesse in einer Probe statt, die zur Folge haben, dass sich Peakpositionen verschieben, so bleibt jedoch die Invariante für eine gegebene Probe erhalten. Bezogen auf das PECL bedeutet dies, dass die Streuintensität außerhalb des Messbereichs zu finden sein muss. Anhand der Ergebnisse von Streumessungen am Diblock-Copolymer kann dieser Sachverhalt bestätigt werden. Der PECL-Block des PIB-b-PECL Nr.5 ist kurz genug, so dass die gestreckte Konformation noch im Messbereich kleiner q -Werte zu sehen ist. Das vorliegende PECL-Homopolymer hat ein ca. siebenfach höheres Molekulargewicht. Deshalb wird angenommen, dass die gestreckte Konformation eine Länge besitzt, deren Intensitätsmaximum außerhalb des Messbereichs liegt. Alternativ könnte sich durch eine unterschiedliche Kontraktion des amorphen und kristallinen Bereichs während des Abkühlens der Elektronendichtekontrast beider Phasen annähern. Dadurch würde sich ebenfalls eine niedrigere Streuintensität ergeben. Der hier beobachtete Effekt ist allerdings so groß, dass von einer Ursache des ersten Falles ausgegangen wird.

Abbildung 4.3 rechts oben zeigt die Peakpositionen. Es ist zu sehen, dass die von Peak 1 und Peak 2 sich zu höheren q -Werten verschieben. Peak 3 bleibt davon unabhängig. Peak 2 verschiebt sich etwas stärker als Peak 1 zu höheren q -Werten, erreicht aber an derselben Temperatur einen konstanten Wert.

In Abbildung 4.3 links unten ist die Temperaturabhängigkeit der Peakbreite zu sehen. Während die ersten beiden Peaks im Rahmen der Genauigkeit in etwa konstant bleiben, wird der dritte Peak für kleinere Temperaturen schmaler. Die Ausbildung eines schwachen Minimums der Position von Peak 3 in Abhängigkeit der Temperatur für $T \approx 0 - 30^\circ\text{C}$ und die Ausbildung des Minimums der Breite von Peak 2 im ähnlichen Temperaturbereich stellt keine verlässliche Information dar, da beide Werte im Fit stark miteinander korreliert sind. Deshalb können diese beiden Werte nicht verlässlich bestimmt werden, weshalb ihr Fehler in der in Abbildung 4.3 dargestellten Größenordnung abgeschätzt wird.

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Streubeiträge deutet an, dass ihre strukturelle Ursache verschieden sein muss. Es handelt sich im Falle des PECL nicht um eine einfache, typische teilkristalline Struktur mit einer einheitlichen, mittleren Kristallitdicke und Langperiode. Die Kristallisation von Homopolymeren ist kein thermodynamischer Gleichgewichtsprozess sondern ein kinetisch getriebener oder kinetisch kontrollierter Phasenübergang. Sowohl die kristallinen als auch die amorphen Bereiche können sich in Abhängigkeit der Zeit (Alterung) oder der Temperatur (Nachkristallisation, 2.Kristallisation) in der Struktur verändern. Es ist auch möglich, dass sich einfach oder mehrfach gefaltete Kettenabschnitte mit Abnahme der Temperatur strecken, wenn das System die Möglichkeit erhält sich dem thermodynamischen Gleichgewicht zu nähern und der Enthalpiegewinn mit abnehmender Temperatur gegenüber dem entropischen Beitrag groß genug ist. Da sich in Abhängigkeit der Temperatur die Dicke der kristallinen und der amorphen Schicht verschieden verhalten können, ist es möglich, dass verschiedene Streubeiträge auftreten.

Zusammenfassung der Ergebnisse der SAXS-Messungen an PECL

Es treten drei identifizierbare Streubeiträge der teilkristallinen Struktur zwischen 60°C und 50°C auf. Dies ist mit den Ergebnissen der DSC-Messung konsistent. Die am stärksten ausgeprägte Temperaturabhängigkeit ist die signifikante Intensitätsabnahme des ersten Peaks und seine Verschiebung zu größeren q -Werten. Die Streukurve kann exzellent mit Hilfe von drei Gaußkurven beschrieben werden. Die drei Gaußpeaks stehen in keinem ganzzahligen Verhältnis zueinander und zeigen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit. Dies deutet auf unterschiedliche strukturelle Ursachen der Streubeiträge hin. Es wird ein struktureller Umlagerungsprozess der Polymersegmente der kristallinen Phase vermutet. Mit Hilfe der Analyse konnten wichtige Informationen zum Verhalten der Streubeiträge in Abhängigkeit der Temperatur der teilkristallinen Struktur von PECL gewonnen werden.

4.3 Viskositätsmessungen an den Homopolymeren PIB und PECL

Eine sehr wichtige materialspezifische Eigenschaft zur Beschreibung des Fließverhaltens ist die Viskosität. Zu deren Bestimmung verwendet man für einfache Flüssigkeiten Fließ-Viskosimeter. Im Gegensatz zu einfachen newtonschen Flüssigkeiten zeigen Polymere ein komplexeres mechanisches Verhalten. Deshalb werden dynamisch-mechanische Eigenschaften von Polymeren üblicherweise mit Hilfe eines Rheometers ermittelt. Da die später beschriebenen Füllexperimente der Situation und den theoretischen Grundlagen eines Viskosimeters nach Ostwald sehr nahe kommen, wurden beide Methoden zur Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur verwendet und miteinander verglichen. Die Ergebnisse dieser Messungen dienen der quantitativen Auswertung der später diskutierten Füllexperimente.

Durchführung der Viskositätsmessungen an PIB und PECL

Die erste der beiden Messmethoden erfolgt mit Hilfe eines kalibrierten Ostwald-Mikrokapillar-Viskosimeters. Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus einer Glaskapillare mit definiertem Durchmesser, die in einem Fixiergestell zur exakt senkrechten Orientierung der Kapillaren angebracht ist. Beides steht in einem temperierbaren Ölbad. Es wird ein Probenvolumen von 2 ml in ein Reservoir gegeben, das sich in dem Verlauf der Glaskapillare befindet. Mittels Unterdruck, der an die Glaskapillare angelegt wird, wird die Flüssigkeit über zwei Markierungsringe hinaus angehoben. Dann wird die Zeit bestimmt, die die Flüssigkeit benötigt um die Strecke zwischen beiden Markierungen zu durchlaufen. Mit dieser Zeit, der Dichte und der aus der Kalibrierung bestimmten Viskosimeterkonstanten wird nach Hagen-Poiseuille die Viskosität errechnet. Die Werte der Dichte wurden aus [16] für PIB und [26], [38] für PECL entnommen (siehe Tabelle 3.2, S.30).

Die Bestimmung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Homopolymere erfolgte mit einem Rheometer (ARES-DMTA (Advanced Rheometric Expansion System - Dynamic Mechanical Thermal Analysis) TA Instruments, US, ehemals Rheometric Scientific). Die (Fließ-)Viskosität wird aus der Extrapolation der frequenzabhängigen Viskosität zu kleinen Frequenzen gewonnen („zero shear rate viscosity“) und ist genau die Größe, die mit den Ergebnissen der Messung mit Hilfe des Viskosimeters vergleichbar ist.

Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Viskositätsmessungen an PIB und PECL

Die Auswertung der dynamisch-mechanischen Messdaten beider Polymere zeigt im betrachteten Frequenzbereich zwischen 100 und 1 rad/s reines Fließverhalten newtonscher Flüssigkeiten, weshalb nur die Viskosität als Ergebnis der Messungen am Rheometer dargestellt wird. Innerhalb der Messunsicherheiten gibt es keine Beiträge des Realteils des Schermoduls G' und des Imaginärteils der Viskosität η'' . Der Realteil der Viskosität η' ist konstant. Der Imaginärteil des Schermoduls G'' nimmt mit der Frequenz ω mit $1/\omega$ ab. Die Ergebnisse der Bestimmung der temperaturabhängigen Viskosität mit Hilfe beider Methoden sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit und die Absolutwerte der Viskosität sind trotz der unterschiedlichen Messmethoden sehr gut vergleichbar. Die Temperaturabhängigkeit der Viskositätswerte wurde mit der Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF-Gleichung) untersucht, die auch in [16] zur Beschreibung herangezogen wurde.

$$\eta(T) = a_T \cdot \eta(T_0) \quad (4.1)$$

für eine Referenztemperatur T_0 und mit $-\log(a_T) = C_1(T - T_0) / (C_2 + T - T_0)$. Die WLF-Gleichung hängt direkt mit der Vogel-Fulcher-Tammann zusammen, die üblicherweise für die temperaturabhängige Beschreibung der Viskosität mit $\eta(T) = \eta(T_0) \cdot \exp\{T_A / (T - T_V)\}$ verwendet wird. Dabei ist T_A die Aktivierungstemperatur

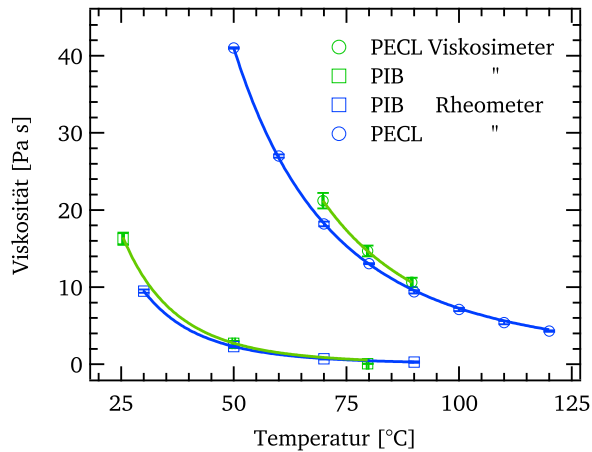


Abbildung 4.4: Darstellung der temperaturabhängigen Viskosität der Homopolymere PIB und PECL. Die Temperaturabhängigkeit und die Absolutwerte der Viskosität sind trotz der unterschiedlichen Messmethoden sehr gut vergleichbar. Die Linien stellen das Ergebnis eines Fits mit der WLF-Gleichung 4.1 dar.

und T_V die Vogel-Temperatur, die für die meisten typischen Polymere ca. 30 - 70 K unter der Glasübergangstemperatur liegt. Daraus ergeben sich die Definitionen $C_1 := \log(e) \cdot T_A / (T_0 - T_V)$ und $C_2 := T_0 - T_V$. Als Modellfunktion wurde die WLF-Gleichung verwendet, um das Ergebnis direkt mit der Literatur [16] vergleichen zu können. Als Referenzwerte η_0 und T_0 wurden die Viskositäten und Temperaturen bei $T_0 = 323$ K ausgewählt.

Es wird zunächst die Beschreibung der Messergebnisse des PIB besprochen. Da die Werte für C_1 und C_2 stark miteinander korrelieren wurde $C_2 = 323 \text{ K} - 140.7 \text{ K} = 182.3 \text{ K}$ gesetzt. Dabei wurde die oben angegebene Definition von C_2 und die für das PIB ermittelte Glasübergangstemperatur von $T = -82.3$ °C verwendet und die Vogeltemperatur 50 K unter T_g abgeschätzt. Aus einem Fit an die Messdaten der Messung am Rheometer ergibt sich $C_1 = 5.00 \pm 0.08$. Da für die Bestimmung am Viskosimeter nur drei Messpunkte vorliegen, kann hier kein verlässlicher Fit durchgeführt werden. Die in Abbildung 4.4 dargestellte Linie wurde mit dem Parameterwert des ersten Fits (Rheometer) erzeugt und beschreibt die Messdaten ebenfalls sehr gut.

In [16] werden beide Parameter für eine Reihe von PIB-Proben im Mittel zu $C_1 = 7.49 \pm 0.4$ und $C_2 = 192 \pm 10$ K angegeben. Da das in dieser Arbeit verwendete PIB ein sehr geringes Molekulargewicht besitzt und im Gegensatz zu allen Proben in [16] unterhalb der kritischen Verschlaufungsmasse von $M_c \approx 7100$ g/mol liegt, ist das Ergebnis innerhalb der getroffenen Abschätzung zufriedenstellend. Die Temperaturabhängigkeit wird sehr gut wiedergegeben.

Die Auswertung der Messwerte im Falle des PECL erfolgte analog wie für PIB beschrieben und liefert mit dem fest vorgegebenen Wert für $C_2 = 161$ K als Ergebnis den Wert $C_1 = 3.17 \pm 0.01$. Für das PECL wurden keine Referenzwerte in der Literatur gefunden.

Dadurch dass mit beiden Experimenten das gleiche Ergebnis erzielt worden ist, zeigt sich, dass in den Glaskapillaren mit einem Durchmesser im Millimeterbereich das Fließverhalten nach der klassischen Gesetzmäßigkeit von Hagen-Poiseuille abläuft.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Viskositätsmessungen an PIB und PECL

Mit beiden Methoden zur Bestimmung der Viskosität der Homopolymere PECL und PIB wurden vergleichbare Ergebnisse der Absolutwerte und der Temperaturabhängigkeit erzielt. Die Messdaten lassen sich exzellent mit der Theorie beschreiben. Im Falle von PIB stimmen die Werte zufriedenstellend mit der Literatur überein.

4.4 Kontaktwinkelmessungen der Homopolymere PIB und PECL auf PC

Eine weitere wichtige materialspezifische Eigenschaft, die das Fließverhalten einer Flüssigkeit bestimmt ist der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und ihrer Oberfläche. Anhand der Bestimmung dieser Größe kann das Bestreben der Benetzung der Oberfläche mit der Flüssigkeit abgeschätzt werden. Mit den hier dargestellten Messungen soll ein quantitativer Wert für den Kontaktwinkel der beiden Polymere PECL und PIB auf geätztem PC gewonnen werden. Weiterhin soll eine Tendenz zur Affinität beider Polymere zu dieser Oberfläche aus den Werten abgeschätzt werden. Die verwendete Oberfläche entspricht so gut wie möglich der Porenoberfläche in den später diskutierten Füllexperimenten.

Durchführung der Kontaktwinkelmessungen von PIB und PECL auf PC

Die Messungen wurden mit dem Kontaktwinkelmessgerät FM40 Easy Drop (Krüss GmbH) durchgeführt. Dabei wird ein vorgegebenes Volumen einer Flüssigkeit in definierter Weise mit einstellbarer Flussrate über eine Injektionseinheit (Spritze mit Kanüle und Teflonspitze) auf eine präparierte, eben ausgerichtete Oberfläche gegeben. Tropfenbildung an der Kanülenspitze und Tropfenaufbringung stehen im Fokus einer CCD-Kamera, die mit einer möglichen zeitlichen Auflösung von ca. 25 Hz Bilder der Konturen des Tropfens und der festen Oberfläche aufzeichnet. Aus jedem Konturbild zu verschiedenen Zeiten kann mit verschiedenen Auswerteverfahren (z.B. nach Young-Laplace [31]) der Kontaktwinkel der Flüssigkeit bezüglich der Oberfläche bestimmt werden, wodurch sich der zeitliche Verlauf des Kontaktwinkels ergibt. Vor der Tropfenaufbringung, kann an dem so genannten „hängenden Tropfen“, unter Kenntnis weitere Parameter wie z.B. der Dichte der Flüssigkeit, auch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels von PECL (bei ca. 80 °C) und PIB (bei RT und bei ca. 50°C) wurde eine saubere, unpräparierte 100 µm dicke PC-Folie und eine saubere, unbestrahlte, in Natronlauge typisch geätzte (siehe Abschnitt 3, S. 22) PC-Folie (EPC) verwendet aus der auch die ITPC-Proben hergestellt wurden. Die Injektionseinheit des verwendeten Aufbaus konnte nicht temperiert werden. Auch die Temperierung der Oberfläche wurde durch die Verwendung einer Heizplatte improvisiert. Deshalb musste im Falle von PECL eine vorgeschmolzene Menge mit dem Volumen eines typischen Tropfens auf die temperierte PC- bzw. EPC-Oberfläche gebracht werden. Da die Ausstattung der Apparatur nicht für temperierte Messungen ausgelegt ist, sind die Ergebnisse an PECL und PIB bei $T \approx 50\text{ °C}$ mit größerer Unsicherheit zu betrachten.

Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen von PIB und PECL auf PC

Die auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Messwerte sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Wasser zeigt sowohl auf der unbehandelten als auch auf der geätzten PC-Oberfläche (PC / EPC) einen zeitlich konstanten Kontaktwinkel. Da durch die Ätzung freie Carboxylationen an der Oberfläche entstehen, verringert sich der Kontaktwinkel auf der geätzten Oberfläche. Dennoch ist der Kontaktwinkel recht hoch. Verglichen mit den Literaturwerten von Wasser auf Paraffin mit $\phi_c = 105\text{ °}$ und Wasser auf Edelstahl $\phi_c = 30\text{ °}$. Dies bestätigt die vermutete niedrige Dichte der ionischen Endgruppen [30]. Nach Aufbringen des PIB-Tropfens bzw. nach Aufschmelzen der PECL-Probe wird die geätzte PC-Oberfläche benetzt. Der Tropfen verläuft mit der Zeit, wodurch der Kontaktwinkel immer kleiner wird. Im Falle der Messung des PIB bei Raumtemperatur, lässt sich die Benetzung sehr gut beobachten. Bei $T \approx 50\text{ °C}$ verläuft der Tropfen jedoch so schnell, dass von der Analysesoftware nur wenige Kontaktwinkel bestimmt werden können. Dies gilt auch für die Messung von PECL. Dies liegt darin begründet, dass insbesondere zur Bestimmung kleiner Kontaktwinkel ein guter Kontrast der Tropfenkontur benötigt wird. Durch die Heizplatte, die die Temperierung der Oberfläche gewährleistet, zeigt sich jedoch ein et-

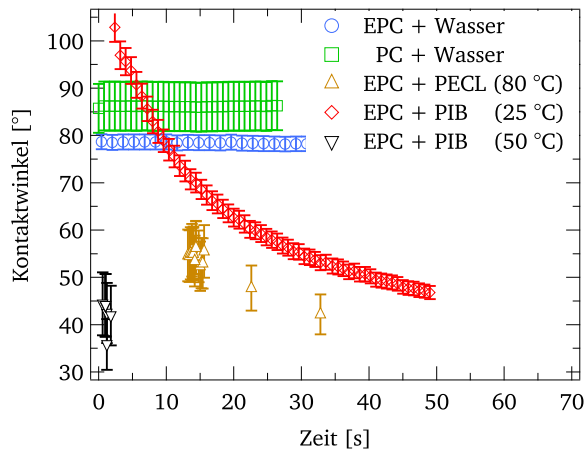


Abbildung 4.5: Darstellung der zeitlichen Abhängigkeit des Kontaktwinkels der Homopolymere PIB und PECL. Wasser zeigt sowohl auf dem unbehandelten als auch auf dem geätzten PC (EPC) einen zeitlich konstanten Kontaktwinkel. PIB und PECL benetzen die geätzte PC-Oberfläche und zeigen somit einen sich zeitlich ändernden Kontaktwinkel. Durch die improvisierte Temperierung konnten nur wenige Messwerte oberhalb der Raumtemperatur ausgewertet werden.

was hellerer Hintergrund, da das diffuse Streulicht, das gegen die Kamera strahlt, von der Heizplatte zusätzlich reflektiert wird. Dennoch kann mit der Young-Laplace-Methode ein sehr guter Fit an die Konturen durchgeführt werden und es resultieren daraus verlässliche Werte des Kontaktwinkels allerdings nur zu wenigen Zeiten. Dadurch kann festgestellt werden, dass auch das PECL die EPC-Oberfläche sehr gut benetzt. Im Vergleich mit PIB weist PECL einen größeren Kontaktwinkel auf. Für höhere Temperaturen nimmt der Kontaktwinkel ebenfalls ab, so dass für PIB, dessen Messtemperatur niedriger ist als im Falle der Messung des PECL, eine deutlich höhere Affinität zur geätzten PC-Oberfläche festgestellt werden kann. Aus den dargestellten Messungen wird ein Wert für die quantitative Auswertung der Füllexperimente abgeschätzt. Nach dem Aufbringen des Tropfens muss sich zunächst ein Gleichgewicht einstellen. Für große Zeiten wiederum wird der Kontaktwinkel durch das endliche Volumen des Flüssigkeitstropfens beeinflusst. Im Verlauf der Füllung von Kapillaren wird die Front durch das Nachfließen aus dem Reservoir versorgt. Deshalb werden die Kontaktwinkel zu mittleren Benetzungszeiten verwendet um eine Abschätzung für die Situation während der Porenfüllung zu erhalten (siehe Tabelle 3.2, S.3.2). Dabei wird für den zeitlichen Verlauf des Kontaktwinkels von PIB bei $T \approx 50\text{ °C}$ mit der Zeit ein ähnlich abfallendes Verhalten angenommen wie bei PECL. Diese abgeschätzten Werte reproduzieren Ergebnisse einer früheren Messung.

Da das PIB bei Raumtemperatur in der Schmelze vorliegt konnte mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens die Oberflächenspannung bei Raumtemperatur bestimmt werden. Diese ergab sich zu $\sigma(\text{PIB}) = 32.7 \pm 0.1\text{ mN/m}$ und passt damit gut zu den Literaturwerten in [12].

Zusammenfassung der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an PIB und PECL

Aus den Ergebnissen der Messungen des Kontaktwinkels kann bestätigt werden, dass auch das geätzte Polycarbonat einen tendentiell hydrophoben Charakter besitzt. Die Homopolymere PIB und PECL benetzen beide die Oberfläche sehr gut. PIB zeigt eine etwas stärkere Affinität zum geätzten Polycarbonat. Die Kontaktwinkel von PIB auf EPC und PECL werden mit $\phi_{c,\text{PIB}}(T \approx 50\text{ °C}) = 39 \pm 5\text{ °}$ und $\phi_{c,\text{PECL}}(T \approx 80\text{ °C}) = 45 \pm 5\text{ °}$ abgeschätzt. Damit stellen diese Werte zumindest eine Obergrenze dar.

4.5 SAXS-Messungen am Diblock-Copolymersystem PIB-b-PECL

Um Mikrophasen-Strukturen in den Nanoporen zu identifizieren, müssen die dazu verwendeten Diblock-Copolymere zunächst im nicht eingeschränkten Fall temperaturabhängig mit Hilfe der SAXS charakterisiert werden. Dadurch werden insbesondere die Temperaturen des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs, die Strukturen und ih-

re Längenskalen bestimmt. Außerdem soll das Kristallisationsverhalten des PECL-Blocks untersucht und mit den Ergebnissen der Messung am Homopolymer verglichen werden. Zunächst wurden an der kommerziellen PIB-b-PECL Probe und an der Probe der Uni Bayreuth erste temperaturabhängige SAXS-Messungen durchgeführt, um die grundlegenden strukturellen Änderungen in Abhängigkeit der Temperatur zu untersuchen. Anhand der Ergebnisse dieser Messungen wurde die systematische Variation der Molekulargewichte und ihre Volumenanteile für die Synthese einer systematischen Diblock-Copolymer-Probenreihe abgeschätzt (siehe Tabelle 3.3, S.31). An diesen Proben wurden von Nr.1 bis Nr.6 systematische SAXS-Messungen unter Variation der Temperatur mit dem Zweck einer ersten Sichtung durchgeführt. Auf eine Messung von Probe Nr.7 wurde zunächst verzichtet, da in der DSC-Messung wiederholt Hinweise einer Zersetzung schon bei Temperaturen ab ca. 75 °C aufgetreten sind. Anhand der Ergebnisse dieser Sichtungs-Messungen konnte die PIB-b-PECL Probe Nr.5 als aussichtsreichster Kandidat für eine detaillierte, temperaturabhängige SAXS-Messung identifiziert werden, da diese Probe charakteristische Streukurven innerhalb des gewünschten Temperatur- und Streuvektorbereichs zeigte. Im Folgenden werden die Messungen und deren Ergebnisse an der PIB-b-PECL Probe Nr.5 vorgestellt und diskutiert. Ziel ist die Bestimmung der Ordnungs-Unordnungs-Temperatur (T_{OD}), der Mikrophasenstruktur und der damit verbundenen strukturellen Eigenschaften sowie die Untersuchung der Kristallisation des PECL-Blocks.

Durchführung der SAXS-Messungen am Diblock-Copolymersystem PIB-b-PECL

Die Probe wurde bei $T = 80$ °C in den Probenhalter (siehe Abbildung 3.2, S.23) kompakt eingeschmolzen. Für temperaturabhängige SAXS-Messungen zur ersten Sichtung wurden sowohl kühlend als auch heizend acht Temperaturen zwischen $T = 200$ °C und $T = 30$ °C ausgewählt. Die Messzeit betrug 3×1 h mit 35 min Temperierzeit zwischen den Temperaturen. Es wurden die einzelnen Streukurven, die eine Stunde pro Temperatur gemessen wurden, miteinander verglichen. Sie sind in allen Fällen identisch. Deshalb wurde die detaillierte SAXS-Messung an der Probe PIB-b-PECL Nr.5 zunächst kühlend von $T = 120$ °C nach $T = -25$ °C mit $\Delta T = 5$ K und anschließend heizend von $T = 0$ °C nach $T = 120$ °C mit $\Delta T = 5$ K mit einer Messdauer von einer Stunde und mit einer Temperierzeit von 30 min pro Temperatur durchgeführt. Da auch hier die Streuung isotrop auf dem 2D-Detektor erschien, wurden die Streukurven, wie im Fall der Messungen an den PECL-Proben, mit dem Programm SAXSGUI gewonnen. Da bei der ersten Messreihe eine Schwankung der Intensität für größere Temperaturen festgestellt wurde (siehe unten), ist eine zweite Messreihe für Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur mit den gleichen Einstellungen durchgeführt worden.

Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der SAXS-Messungen an der Diblock-Copolymerprobe PIB-b-PECL Nr.5

Zunächst werden die Ergebnisse des Kühlexperimentes besprochen und quantitativ mit Hilfe von geeigneten Modellfunktionen analysiert. Abbildung 4.6 zeigt eine Übersicht der Streukurven in Form einer 3D-Darstellung des Logarithmus der Streuintensität des Abkühlexperimentes gegenüber des Streuvektorbetrags q und der Temperatur von $T = 120$ °C bis $T = -25$ °C in Schritten von $\Delta T = 5$ K. Man sieht bei hohen Temperaturen einen breiten Intensitätsbeitrag im Bereich von $q \approx 0.07 \text{ \AA}^{-1}$, der mit niedrigerer Temperatur stärker und schärfer wird. Er resultiert aus der Streuung an Konzentrationsfluktuationen und lässt sich nach der Leibler-Strukturfunktion (Gleichung 2.33, S.20) beschreiben. Bei $T = 50$ °C taucht erstmals ein Intensitätsmaximum (krist.1) auf, das aufgrund der Ergebnisse der DSC- und SAXS-Messungen an PECL der Kristallisation des PECL-Blocks zugeordnet wird. Eine mögliche höhere Ordnung wird vom Leibler-Peak überdeckt. Bei einer Temperatur von $T = 30$ °C springt der Leibler-Peak unstetig auf einen höheren Intensitätswert und auf eine geringerer Breite. Hier findet der Übergang in eine Mikrophasenstruktur statt. Es sind deutlich höhere Ordnungen dieses Maximums zu

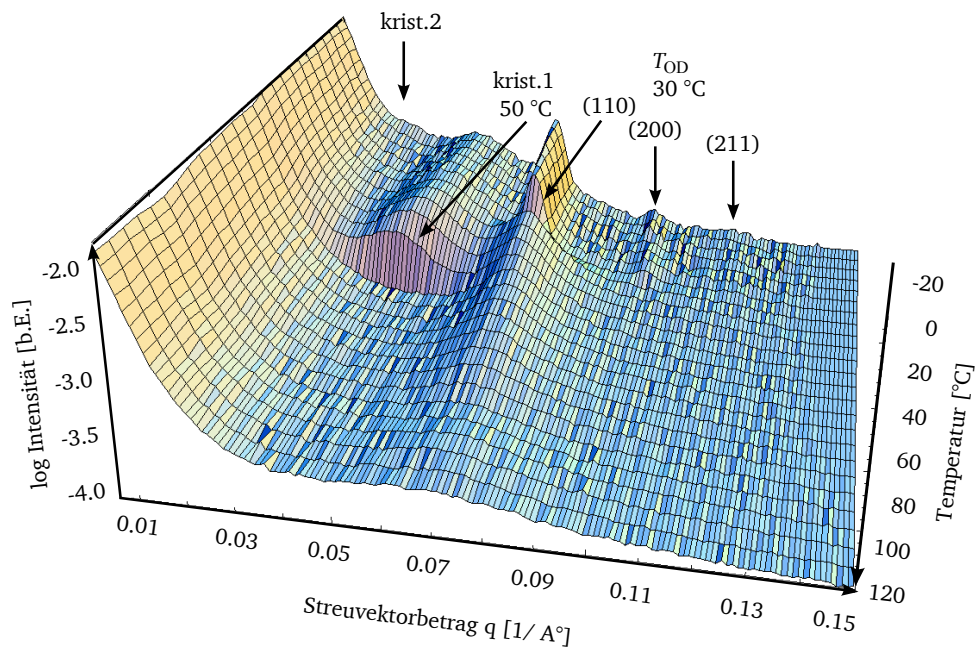


Abbildung 4.6: Darstellung des Logarithmus der gestreuten Intensität an PIB-b-PECL Nr.5 des Abkühlexperimentes gegenüber dem Betrag des Streuvektors q und der Temperatur zwischen $T = 120$ °C und $T = -25$ °C in Schritten von $\Delta T = 5$ K. Man sieht bei hohen Temperaturen ein breites Maximum der Leibler-Strukturfunktion bei $q \approx 0.07 \text{ Å}^{-1}$, das mit niedrigerer Temperatur stärker und schärfer wird. Bei $T = 50$ °C erscheint das Intensitätsmaximum der Kristallisation des PECL-Blocks (krist.1, $q \approx 0.05 \text{ Å}^{-1}$). Bei $T_{OD} = 30$ °C springt der Leibler-Peak un stetig auf eine höhere Intensität und auf eine geringere Breite und es erscheinen höhere Ordnungen, die eine bcc-Struktur identifizieren lassen. Bei niedrigen Temperaturen ist bei $q \approx 0.02 \text{ Å}^{-1}$ deutlich ein weiterer Intensitätsbeitrag (krist.2) zu sehen.

sehen. Das Auftreten der Mikrophasenseparation an einer Temperatur unter der Kristallisationstemperatur und die dadurch gleichzeitige Existenz beider Phasen in einem Streubild ist eine Besonderheit. Nach den bisherigen Ergebnissen in der Literatur zerstört eine einsetzende Kristallisation die Mikrophasenstruktur. Liegt die Kristallisationstemperatur über T_{OD} , tritt üblicherweise kein weiterer Phasenübergang auf [38], [39].

Mit weiter abnehmender Temperatur kann man die zunächst leichte Erhöhung der Intensität des Kristallisationspeaks und eine anschließende starke Verringerung erkennen, wobei sich gleichzeitig die Position zu größeren q -Werten verschiebt. Damit ist auch das Auftreten eines weiteren Peaks (krist.2) bei kleinen q -Werten verbunden, der als Schulter aus dem Intensitätsabfall herausläuft und an Intensität zunimmt.

In Abbildung 4.7 sind Streukurven zu den eben erwähnten ausgezeichneten Temperaturen genauer dargestellt. Daran lassen sich insbesondere das Auftreten von Streubeiträgen, die Verschiebung der Positionen und die Veränderung der Intensitäten mit der Temperatur genauer beobachten. Zur besseren Übersicht wurden die Streukurven in Abbildung 4.7 (rechts) mit den angegebenen Faktoren verschoben. Dort sind ebenfalls Modellfunktionen eingetragen, die durch eine Fitprozedur an die Messwerte angepasst wurden. Die Modellfunktionen und die aus der Anpassung gewonnenen Parameterwerte werden im weiteren Verlauf besprochen. Anschließend werden

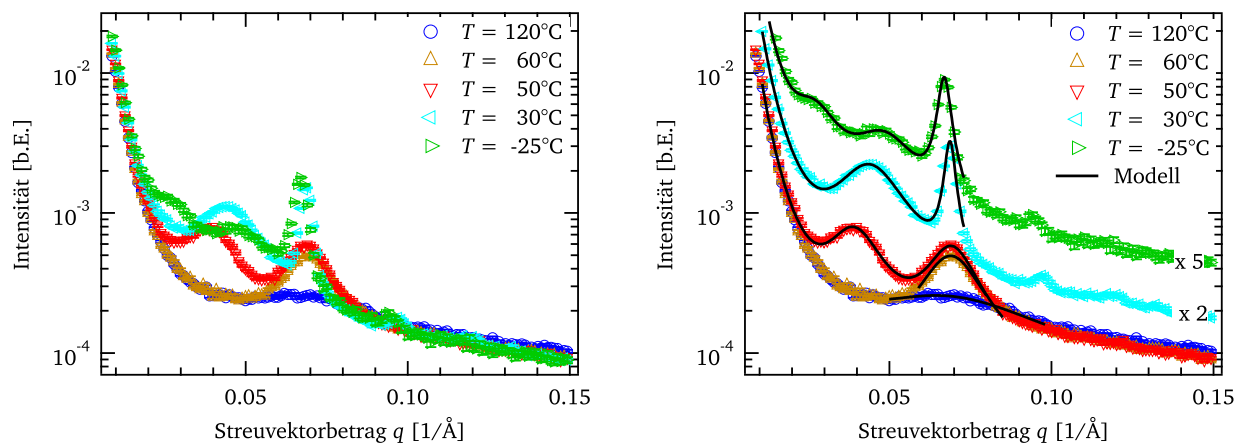


Abbildung 4.7: Darstellung der Streukurven von PIB-b-PECL Nr.5 zu ausgewählten Temperaturen, links unverschoben, rechts zur besseren Übersicht um angegebene Faktoren verschoben. Durch Vergleich der Streukurven bei $T = 120^\circ\text{C}$ und $T = 60^\circ\text{C}$ kann die deutliche Zunahme des lorentzförmigen Leibler-Peaks beobachtet werden. Bei $T = 50^\circ\text{C}$ erscheint das Intensitätsmaximum der Kristallisation des PECL-Blocks und bei $T = 30^\circ\text{C}$ findet der Ordnungs-Unordnungs-Übergang statt, erkennbar durch einen unstetigen Sprung der Lorentzkurve zu höheren Intensitäten und geringeren Breiten. Außerdem sind höhere Ordnungen zu erkennen. Bei niedrigen Temperaturen und kleinen q -Werten tritt ein weiterer Beitrag der Kristallisation auf. Der erste Kristallisationspeak nimmt mit niedrigerer Temperatur zuerst an Intensität zu dann ab und läuft zu höheren q -Werten.

auch die Streukurven für Temperaturen unterhalb T_{OD} bezüglich der sich ergebenden Mikrophasenstruktur und auch die Streukurven des Heizexperimentes genauer diskutiert.

Zur Beschreibung des temperaturabhängigen Verlaufs des Leibler-Peaks wird zunächst eine einfache Modellfunktion angesetzt. Allerdings müssen auch die Beiträge des Intensitätsabfalls bei kleinen q -Werten, der Kristallisation und eines konstanten Untergrundes I_{Untergr} berücksichtigt werden. Die Leibler-Streuung und die Kristallisationsmaxima werden anhand einer Folge von Lorentzkurven und der Intensitätsabfall nach einem

Potenzgesetz mit Exponent b modelliert. Der Einfluss der Instrumentauflösung ist für die breiten Intensitätsmaxima oberhalb T_{OD} vernachlässigbar.

$$I(q) = k \cdot q^b + \sum_{i=1}^N \frac{I_i^* \cdot \sigma_i^2}{(q - q_i)^2 + \sigma_i^2} + I_{\text{Untergr}} \quad (4.2)$$

Da alle Streukurven den gleichen Intensitätsabfall bei kleinen q -Werten zeigen, wurde dieser über einen globalen Fit an alle Messdaten des Kühlexperiments oberhalb der Kristallisationstemperatur bestimmt und hat somit für alle Streukurven den gleichen Wert von $k = (8.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-10}$ und $b = -3.552 \pm 0.005$ für die erste Messreihe und $k = (1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-9}$ und $b = -3.30 \pm 0.01$ für die zweite Messreihe. Da die Streukurven ebenfalls alle in den gleichen konstanten Untergrund hineinlaufen konnte dieser Beitrag für beide Messreihen mit $I_{\text{Untergr}} = 5 \cdot 10^{-5}$ abgeschätzt werden (siehe Abbildung 4.8). Die freien Parameter sind das Intensitätsmaximum

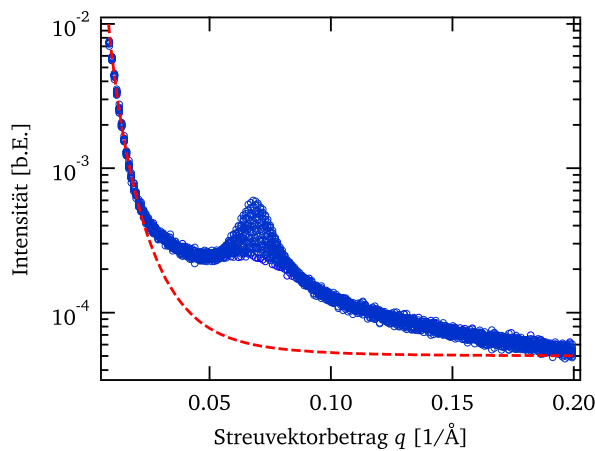


Abbildung 4.8: Streukurven des Kühlexperiments oberhalb der Kristallisationstemperatur der zweiten Messreihe mit angefittem Intensitätsabfall und abgeschätztem Untergrund.

I_i^* , die Maximumsposition q_i und die Peakbreite σ_i . Bei hohen Temperaturen bis zur Temperatur von $T = 50^\circ\text{C}$ kann die Leibler-Streuung mit einer einzigen Lorentzkurve angepasst werden. Die Fitgrenzen liegen direkt zu Anfang und Ende des Peaks, da die Beschreibung des Leibler-Strukturfaktors nur in einem engen Bereich um das Maximum angenähert werden kann. Ab dem Auftreten des Kristallisationspeaks bei $T = 50^\circ\text{C}$ muss eine weitere Lorentzkurve mit angepasst werden. Da dieser Beitrag, ebenso wie der Abfall kleiner q -Werte, unter dem Leibler-Peak liegt, ist es wichtig diesen geeignet zu berücksichtigen. Unter der Voraussetzung, dass der Peak ab $T = 50^\circ\text{C}$ tatsächlich aus der Kristallisation des PECL-Blocks resultiert, kann die Peak-Form aus den Ergebnissen der SAXS-Messungen an dem PECL-Homopolymer abgeschätzt werden (siehe Kapitel 4.2, Abbildung 4.2, S.36). Dort werden unter dem Intensitätsmaximum zwei Streubeiträge mit jeweils einer Gaußfunktion beschrieben. Der zweite Beitrag verursacht eine verbreiterte rechte Flanke, trägt jedoch wesentlich weniger zur Intensität bei, als der Hauptpeak. Dies rechtfertigt die Beschreibung des Kristallisationsbeitrages mit einer Lorentzkurve, wodurch die Intensität im gesamten Bereich vom kleinsten q -Wert bis hinter den Leibler-Peak sehr gut angepasst werden kann (siehe Abbildung 4.7). Ab einer Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ ist es notwendig bei kleinen q -Werten eine weitere, dritte Lorentzkurve mitanzupassen. Dies wird dadurch gerechtfertigt, dass dieser Streubeitrag bei tieferen Temperaturen eindeutig als weiteres Intensitätsmaximum in Form einer Schulter identifiziert werden kann. Um die Anzahl der freien Parameter physikalisch sinnvoll einzuschränken, wurde die Position und Breite dieses zweiten Kristallisationspeaks fixiert. Die Breite beträgt für alle Temperaturen bis $T = -25^\circ\text{C}$, $\sigma_3 = 0.0085 \text{ \AA}^{-1}$. Die Position kann im Bereich $T = 20^\circ\text{C}$ bis $T = 5^\circ\text{C}$ unter Gewährleistung einer guten Beschreibung auf $q_3 = 0.023 \text{ \AA}^{-1}$, bis $T = -15^\circ\text{C}$ auf $q_3 = 0.026 \text{ \AA}^{-1}$ und bis $T = -25^\circ\text{C}$ auf $q_3 = 0.0265 \text{ \AA}^{-1}$ fixiert werden. Dies entspricht in etwa der Hälfte des Wertes für die Position des ersten Kristallisationspeaks. Auch die Verschiebung zu größeren q -Werten für niedrigere Temperaturen entspricht dem Verhalten des ersten

Peaks. Das Intensitätsmaximum I_3^* wird mit allen Lorentzkurven-Parametern der beiden anderen Beiträge variiert, wodurch sich 7 freie Parameter ergeben. In Abbildung 4.7 rechts sind für die ausgewählten Temperaturen die daraus resultierenden Modellkurven dargestellt. Für die so gewonnenen Werte der freien Parameter, kann deren Temperaturabhängigkeit untersucht werden.

Zunächst werden die Peakposition und die Maximalintensität des Leibler-Peaks dargestellt und anhand der Theorie der Mikrophasenseparation diskutiert (Abbildung 4.9). Da sich aus dessen Peakbreite keine weitere In-

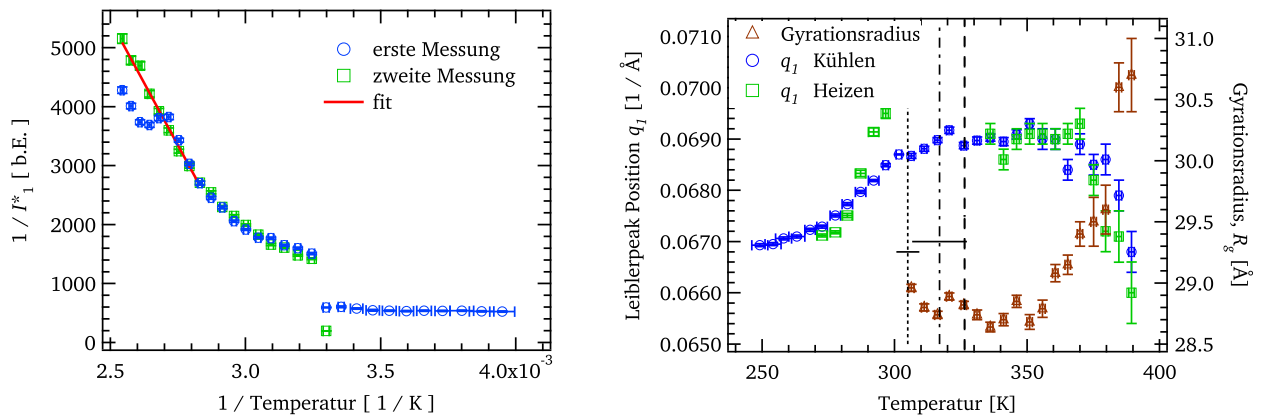


Abbildung 4.9: Links: linearer Verlauf der inversen Maximalintensität der Lorentzkurve gegenüber der inversen Temperatur für hohe Temperaturen. Dargestellt sind die Intensitätswerte nur für das Kühlexperiment. Die Abweichungen im ersten Durchgang erklären sich durch das Durchlaufen einer Luftblase. Rechts: Maximalintensitätsposition des Leiblerpeaks in Abhängigkeit der Temperatur; anhand der drei Linien sind drei Übergangstemperaturen mit Unsicherheitsbalken eingetragen: gestrichelte Linie rechts: DSC-Schmelztemperatur (Fehlerbalken zu klein), Strichpunktlinie Mitte: spinodale Separationstemp., gepunktete Linie: T_{OD} . Mit niedrigerer Temperatur zeigt sich zuerst eine Verschiebung zu höheren q -Werten (Kettenstauchung), dann ein konstanter Bereich und nach der Kristallisationstemperatur wieder eine Verschiebung zu kleineren q -Werten (Kettenstreckung). Die Positionen oberhalb T_{OD} sind reversibel im Heizexperiment. Im Bereich zwischen $T = 15^\circ\text{C}$ und $T = 60^\circ\text{C}$ ergeben für das Heizexperiment aufgrund der dominierenden Kristallisationsintensitäten keine verlässlichen Werte von q_1 . Dargestellt ist auch der Wert des Gyrationradius gegenüber der Temperatur, der mit Hilfe eines Fits der modifizierten Leibler-Strukturfunktion für polydisperse Diblock-Copolymere gewonnen wurde (siehe Text weiter unten). Seine Temperaturabhängigkeit spiegelt den Verlauf von q_1 ebenfalls wieder.

formation gewinnen lässt, sondern sich der gleiche Sprung wie für die Maximalintensität ergibt, wird auf diese Darstellung verzichtet. Nach Gleichung

$$I(q) = \frac{N}{G(x, f) - 2\chi N} \quad (2.33)$$

und Gleichung

$$\chi = \chi_H + \chi_S = A/T + B \quad (2.32)$$

(siehe S.18) wird für die Darstellung $1/I_1^*$ gegenüber $1/T$ ein linearer Verlauf erwartet. Bei Annäherung an T_{OD} wird dieser Verlauf abweichen, da Effekte wie Kettenstreckung oder -stauchung, Beiträge von Fluktuationen und Weiteres (siehe Kapitel 2.3, S.17) in der einfachen Theorie nach Leibler nicht berücksichtigt werden. In Abbildung 4.9 links wird diese Temperaturabhängigkeit sehr gut wiedergegeben. Aus der Extrapolation des linearen Verlaufs zu $1/I_1^* = 0$ gewinnt man die spinodale Separationstemperatur, analog zur spinodalen Entmischungstemperatur. Der Wert ergibt sich zu $T_{\text{spinodal}} = 317 \pm 10 \text{ K}$ bzw. $T_{\text{spinodal}} = 44 \pm 10^\circ\text{C}$. An diesem kritischen Punkt divergiert die Maximalintensität gemäß der Theorie. Im Experiment zeigen sich, wie erwähnt, Abweichungen

bei Annäherung an diesen Temperaturbereich und es findet ein Übergang in eine Mikrophasenstruktur statt. Anhand des Sprungs der Maximalintensität kann $T_{OD} = 306 \pm 4$ K bzw. $T_{OD} = 32 \pm 4$ °C bestimmt werden. Die angegebenen Unsicherheiten ergeben sich aus den Fitfehlern und der Temperaturauflösung. Die Abweichungen der Intensitätswerte der ersten Messreihe bei hohen Temperaturen erklären sich durch das Durchlaufen einer Luftblase, weshalb die Messung für Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur wiederholt wurde.

Die Position des Leiblerstreubeitrags verschiebt sich im gemischten Zustand mit niedrigerer Temperatur zu größeren q -Werten bis ca. $T \approx 100$ °C, nimmt einen konstanten Wert an und verschiebt sich ab $T \approx 50$ °C, der Kristallisationstemperatur, zu niedrigeren q -Werten. In diesem Temperaturbereich liegt auch die spinodale Separationstemperatur, an der die Konzentrationsfluktuationen divergieren. Diese Temperaturabhängigkeit ist für beide Messreihen gleich. Die Verschiebung zu höheren q -Werten entspricht einer Stauchung der Ketten und die Verschiebung zu niedrigeren q -Werten einer Streckung der Ketten. Dieses Verhalten zeigt sich auch für das Heizexperiment und ist oberhalb T_{OD} reversibel. Außerdem ist es im zweiten Durchlauf reproduzierbar. Damit verhält sich das Kettenvolumen dieses Diblock-Copolymeren in Abhängigkeit der Temperatur genau umgekehrt im Vergleich zu anderen Systemen wie z.B. PS-b-PI ($f_{PS} = 0.11$, $M = 46$ kg/mol) in [51]. Die Stauchung der Ketten geschieht so fern ab von charakteristischen Temperaturübergängen, dass dieser Effekt unverstanden bleibt. Die anschließende Streckung im Bereich der spinodalen Separationstemperatur ist konform mit der Theorie und kündigt die Mikrophasenseparation an. Im Temperaturbereich zwischen $T = 15$ °C und $T = 60$ °C gibt es für das Heizexperiment aufgrund der dominierenden Kristallisationsintensitäten keine verlässlichen Werte der Maximalintensitätspositionen.

Eine genauere Analyse der Parameter, die den Kristallisationspeak beschreiben, kann anhand des Vergleichs mit den Ergebnissen an dem Homopolymer PECL durchgeführt werden. In Abbildung 4.10 sind die Daten aus Abbildung 4.3, S.37 zusammen mit den erhaltenen Parameterwerten für den Kristallisationspeak bei mittleren q -Werten (krist.1) dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Peakflächen ist im Falle des PECL-Blocks

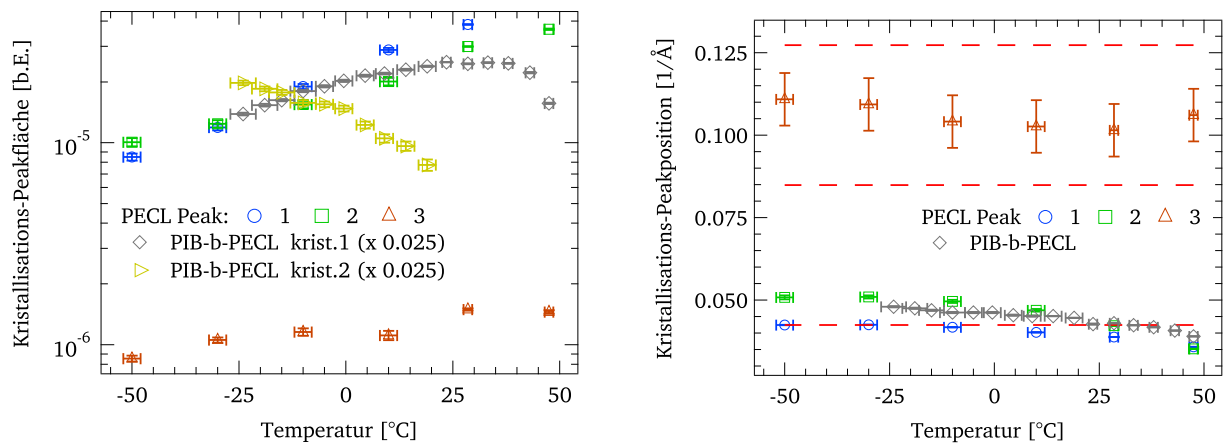


Abbildung 4.10: Darstellung der Peakflächen (links) und Peakpositionen (rechts) der Kristallisation des PECL-Blocks (Probe Nr.5) und des PECL-Homopolymers im Vergleich. Der erste Kristallisationspeak, krist.1, zeigt das gleiche Verhalten wie im Falle des Homopolymers. In dem Maße, in dem der Streubeitrag dieses ersten Peaks abnimmt, steigt der Beitrag des zweiten Peaks, krist.2. Die Position des ersten Peaks des PECL-Blocks stimmt sehr gut mit der Position des Peaks des Homopolymers überein.

vergleichbar zum PECL-Homopolymer. Es zeigt sich eine ähnliche Intensitätsabnahme mit Verringerung der Temperatur in beiden Experimenten. Es ist auch das Temperaturverhalten des zweiten Kristallisationspeaks (krist.2) eingetragen. Dieser nimmt für niedrigere Temperaturen in dem Maße zu, in dem der Beitrag des ersten Peaks abnimmt. Im Falle des Homopolymers wurde dieser Sachverhalt nicht beobachtet. Dies könnte an dem wesentlich größeren Molekulargewicht des Homopolymeren liegen, wodurch eine gestreckte Kette nicht mehr

im Messbereich liegt. Aufgrund der vergleichbaren Abnahme der Streuintensität der ersten Peaks, wird angenommen, dass ein weiterer Peak mit ansteigender Intensität bei kleineren q -Werten zu finden sein müsste. Dies deutet an, dass sich eine Umstrukturierung, genauer eine Entfaltung der Kettensegmente, die in den Kristalliten eingebaut sind, stattfindet, so wie es auch z.B. für das PEO-PPO-PEO Triblock-Copolymer bekannt ist [68] [69]. Eine Streckung von einer einmal gefalteten in eine komplett gestreckte Kette kann vermutet werden, da der erste Peak etwa dem doppelten q -Wert des zweiten Peaks entspricht. Außerdem ist für Diblock-Copolymere bekannt, dass der kristallisierfähige Block den thermodynamischen Gleichgewichtszustand einnehmen kann (z.B. [10], [64], [61]). Mit Verringerung der Temperatur wird der entropische Beitrag gegenüber dem enthalpischen Beitrag weniger stark gewichtet, wodurch die Streckung des kristallisierfähigen Blocks thermodynamisch motiviert werden kann.

Ein weiterer interessanter Aspekt lässt sich feststellen, wenn die Streukurven aller vermessenen Diblock-Copolymer-Proben bezüglich des Kristallisations-Streubeitrages untersucht werden. Für das kommerzielle PIB-b-PECL, der Probe der Uni Bayreuth und den Proben Nr.1, Nr.2, Nr.5 und Nr.6 tritt ein Intensitätsmaximum im Temperaturbereich der Kristallisation auf. In allen Fällen liegt die Position, wie auch im Falle des Homopolymers, im Bereich von $q = 0.035 - 0.050 \text{ \AA}^{-1}$, obwohl die Molekulargewichte des PECL zwischen 14.400 und 1763 g/mol variieren. Für PECL scheint eine Langperiode, die dieser Peakposition entspricht, eine favorisierte Struktur zu sein.

Des weiteren wurden die Messdaten mit Hilfe eines Fits der Streuintensität nach der Leibler-Strukturfunktion für polydisperse Diblock-Copolymere untersucht (siehe Kapitel 2.3, S.17 und [24]). Dazu wurde dieses Modell, einschließlich der Verschmierung, mit der Instrumentauflösung programmiert. Die Parameter dieser Modellfunktion sind:

- das Produkt aus mittlerem Polymerisationsgrad und Wechselwirkungsparameter $\chi \langle N \rangle$,
- der Volumenanteil des Minoritätsblocks f ,
- der Gyrationradius R_g und
- die Polydispersität P .

Darüber hinaus mussten auch hier die Effekte des Intensitätsabfalls bei kleinen q -Werten mit einem Potenzgesetz $k \cdot q^b$, des konstanten Untergrunds I_{Untergr} und der Kristallisation berücksichtigt werden. Letzteres wurde wieder mit einer Lorentzkurve modelliert. Da die Modellfunktion nur für Streukurven oberhalb T_{OD} angewendet werden kann, reicht die Berücksichtigung des ersten Kristallisations-Streubeitrages aus. Die Instrumentauflösung wurde anhand einer Faltung der Modellfunktion mit einer normierten Gaußfunktion mit fester Breite von $\sigma_q = 0.0017 \text{ \AA}^{-1}$ realisiert. Für die Fitprozeduren wurden wieder die Konstante mit $k = 1.4 \cdot 10^{-9}$, der Exponent mit $b = -3.3$ und der Untergrund mit $I_{\text{Untergr}} = 5 \cdot 10^{-5}$ fixiert. Außerdem wurden die bekannten Werte des Volumenanteils von PECL der Probe Nr.5 mit $f = 0.28$ und der Polydispersität $P = 1.02$ fest vorgegeben. Der Wert des mittleren Polymerisationsgrades wurde auf 1 gesetzt wodurch effektiv der freie Parameter das Produkt $\chi \langle N \rangle$ war. Somit ergeben sich 6 freie Parameter: der Gyrationradius R_g , der Wechselwirkungsparameter $\chi \langle N \rangle$, das Intensitätsmaximum I_{cr}^* , dessen Position q_{cr} und Breite σ_{cr} der Lorentzkurve des Kristallinitätspeaks sowie eine generelle Proportionalitätskonstante aufgrund der beliebigen Einheit der gemessenen Streuintensität. Die Streukurven werden mit Hilfe dieser Modellfunktion, ebenso wie mit dem einfachen Modell der Serie von Lorentzkurven, exzellent beschrieben. Dies ist beispielhaft für eine Streukurve an der Temperatur $T = 35 \text{ °C}$ in Abbildung 4.11 links dargestellt. Mit Hilfe dieser Modellfunktion können die Streukurven bis zur Ordnungs-Unordnungs-Temperatur exzellent angefitet und somit die Werte der freien Parameter bestimmt werden. Wie für das einfache Modell bereits erwähnt, sollte der Wert für $\chi \langle N \rangle$ nach Gleichung 2.32 invers mit der Temperatur verlaufen und den kritischen Wert $(\chi \langle N \rangle)_c$ annehmen. Dieser kritische Wert kann mit Hilfe der Gleichung 2.33 für den Wert von $(\chi \langle N \rangle)$ berechnet werden, für den die Intensität divergiert und ergibt sich zu

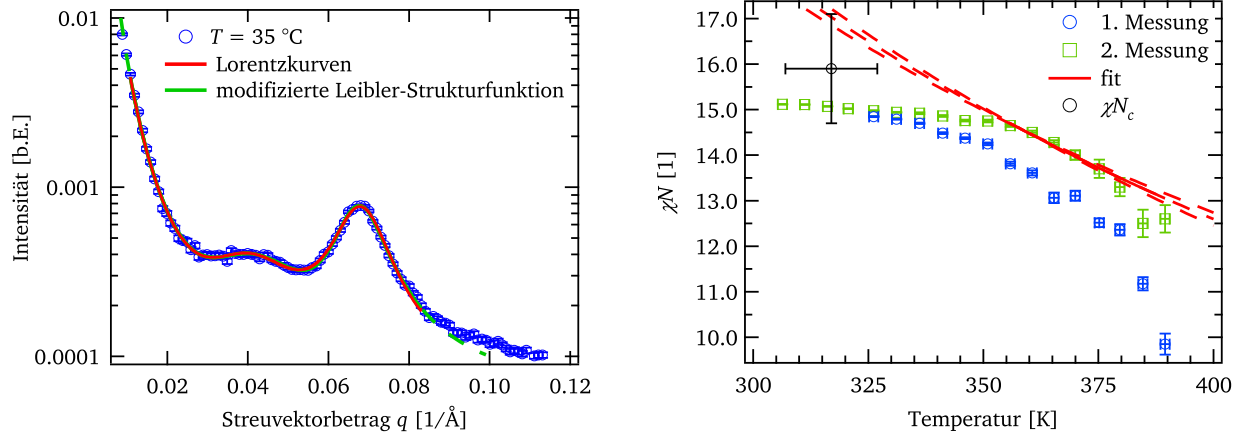


Abbildung 4.11: Beispiel einer Streukurve an PIB-b-PECL Nr.5 des Kühlexperimentes bei $T = 35\text{ °C}$ mit zwei Fits der einfachen Modellfunktion einer Serie von Lorentzfunktionen und der modifizierten Leibler-Strukturfunktion (links). Beide Modelle beschreiben die Streudaten exzellent. Rechts: Temperaturverlauf von $\chi \langle N \rangle$ mit einem Fit nach Gleichung 2.32 und dessen berechnetem kritischem Wert (siehe Text).

$(\chi \langle N \rangle)_c = 15.9 \pm 1.1$. Dieser Wert ist für den Volumenanteil $f_{\text{PECL}} = 0.28$ in Abbildung 4.11 rechts dargestellt. Die Unsicherheit ergibt sich aus der Temperaturauflösung und aus der Unsicherheit des Volumenanteils Δf . Der Temperaturverlauf wird aus den oben genannten Gründen der einfachen Annahmen der Leibler-Theorie nur für hohe Temperaturen gut beschrieben und erreicht in der Extrapolation den kritischen Wert recht gut.

Die Darstellung des temperaturabhängigen Verlaufs des Gyrationradius wurde bereits in Abbildung 4.9 rechts, S.47 dargestellt, damit dieser Wert direkt mit den Intensitätsmaximum-Positionen des einfachen Modells verglichen werden kann. Da $R_g \propto 1/q_1$ gilt, zeigt der Gyrationradius genau das gleiche Verhalten, das für q_1 bereits beobachtet wurde. Während der Abkühlung von hohen Temperaturen stauchen die Ketten und der Gyrationradius sinkt von ca. 3.0 nm auf ca. 2.9 - 2.85 nm. Bei etwa $T \approx 355\text{ K}$ bzw. $T \approx 82\text{ °C}$ nimmt er einen konstanten Wert an und zeigt ab der Kristallisation eine Tendenz zur Streckung der Ketten. Da bald nach der Kristallisation die Mikrophasenseparation einsetzt, können nicht viele weitere Werte bestimmt werden.

Nach Einsetzen der Mikrophasenseparation zeigen sich höhere Ordnungen des sehr scharfen Strukturpeaks, weshalb es möglich ist, die Mikrophasenstruktur zu identifizieren. Eine genaue Analyse der Streukurve bei $T = 30\text{ °C}$ zeigt Abbildung 4.12. Anhand der relativen Positionen der Intensitätsmaxima wird die Mikrophasenstruktur als bcc (kubisch raumzentriert, body centered cubic) mit den Miller Indizes $(hkl) = (110)$, (200) und (211) identifiziert (siehe 4.12 und 2.1, S.20). Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm zur Beschreibung der bcc-Struktur entwickelt. Es basiert auf der allgemeinen Gleichung 2.6 und verwendet den Kugelformfaktor nach Gleichung 2.12, S.12 und den Strukturfaktor ähnlich zu Gleichung 2.18, S.13 allerdings mit einer $1/q^2$ -Abhängigkeit und einem Debye-Waller Faktor mit $\exp\{-q^2 \sigma_{\text{DW}}^2 / 3\}$, aufgrund der Dreidimensionalität des Pulvermittels, die Peakpositionen und Multiplizitäten für die bcc-Struktur. Das einfache bcc-Modell wurde nur für eine manuelle Anpassung verwendet, um die relativen Positionen der höheren Ordnungen zu bestimmen. Dies ist zur Identifikation der Struktur vollkommen ausreichend, wie in Abbildung 4.12 zu sehen ist. Dabei wird dieselbe Streukurve aus Abbildung 4.7, S.45 dargestellt. Zur vollkommenen Beschreibung der Streukurve müssten auch hier wieder die zusätzlichen Streubeiträge berücksichtigt werden, wobei aber keine neue Information erhalten würde. Dargestellt ist die Gesamtintensität, die sich aus dem mittleren, quadratischen Kugelformfaktor, dem Strukturfaktor und dem Laue-Term zusammensetzt. Damit werden die Daten mit Ausnahme der Beiträge der Kristallisation sehr gut beschrieben. Die Peakabfolge q_{110} , q_{200} , q_{211} bzw. $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ stimmt mit den Peakpositionen genau überein, wodurch die Struktur nach Tabelle 2.1, S.20 eindeutig als bcc

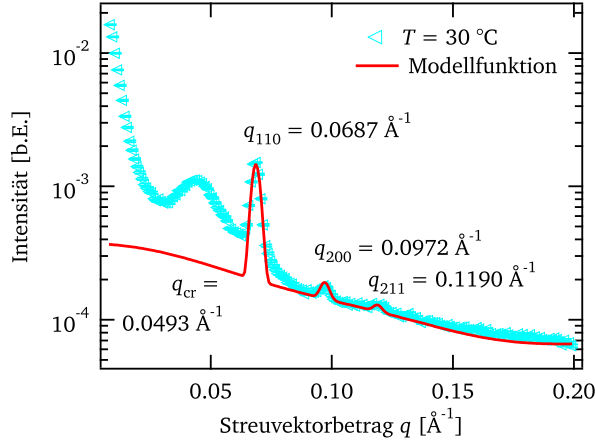


Abbildung 4.12: Darstellung der Streukurve von PIB-b-PECL Nr.5 unter Abkühlung bei $T = 30\text{ °C}$ (siehe auch Abbildung 4.7, S.45) mit einer Darstellung der Modellfunktion nach Abschätzung der Parameterwerte für die bcc-Struktur (siehe Text).

identifiziert ist.

Die Streukurve konnte mit dem vorgegebenen Parameterwert des mittleren Radius für den Kugelformfaktor mit $\langle R \rangle = 3.0\text{ nm}$ beschrieben werden. Dieser wird anhand $\sqrt{2}R_g(\text{PECL}) = 3.0 \pm 0.35\text{ nm}$ berechnet, wobei hier der weiter unten berechnete Wert des Gyrationradius von $R_g(\text{PECL}) = 2.1 \pm 0.25\text{ nm}$ eingesetzt wurde. Der Faktor $\sqrt{2}$ ergibt sich daraus, dass in erster Näherung zwei Blöcke fremder Ketten eine PECL-Kugel bilden und sich in diesem Bereich mischen. Deshalb gilt $R_g^2 = R_1^2 + R_2^2$. Allerdings unterläuft das Modell die Messdaten bei $q \approx 0.17\text{ Å}^{-1}$. Dies könnte auf zusätzliche Streubeiträge beispielsweise der Kristallisation zurückgeführt werden, die mit diesem Modell nicht berücksichtigt werden. Dieser q -Bereich kann allerdings mit einem geringeren mittleren Kugelradius besser angepasst werden.

Die anderen Parameterwerte können nur abgeschätzt werden, da keine vollständige Beschreibung der Streukurve erfolgt ist. Die Polydispersität ist etwa $5 \pm 3\%$, der Debye-Waller-Faktor $2.1 \pm 0.9\text{ nm}$. Für die Oberflächenrauheit der Kugel kann kein sicherer Wert angegeben werden, da dieser zu stark mit anderen Parameterwerten korreliert.

Für den Abstand nächster Nachbarn a_{NN} gilt mit der Gitterkonstanten \tilde{a} in der bcc-Struktur $a_{NN} = \sqrt{3}/2 \cdot \tilde{a}$ und für Ebenenabstand $d_{110} = \tilde{a}/\sqrt{2}$. Mit $q_{110} = 2\pi/d_{110}$ ist der Abstand nächster Nachbarn $a_{NN} = \sqrt{3}/2 \cdot 2\pi/q_{110}$. Damit ergibt sich für $q_{110} = 0.0687 \pm 0.0009\text{ Å}^{-1}$ der mittlere Kugelabstand zu $a_{NN} = 11.2 \pm 0.15\text{ nm}$.

Da das Intensitätsmaximum aus der Kristallisation bei kleineren q -Werten auftritt als das erste Maximum der bcc-Struktur und demzufolge eine größere Längenskala ($2\pi/0.0493\text{ Å}^{-1} = 12.7\text{ nm}$, siehe Abbildung 4.12) besitzt, kann das Maximum nicht aus der Kristallisation des PECL-Blocks innerhalb der Kugeln resultieren. Am Ende dieses Abschnitts wird nach weiterer Auswertung der Streudaten eine mögliche Erklärung dafür präsentiert.

Der Gyrationradius für PIB ist bekannt und kann mit zwei Methoden errechnet werden. Nach [5], [18] gilt für den mittleren Ketten-Enden-Abstand einer Lösung von PIB in Benzol $r_0 \cdot 10^4 / \sqrt{M} = 745$ mit M für das Molekulargewicht in Einheiten von g/mol. Das charakteristische Verhältnis einer Lösung von PIB in Benzol ist $c_\infty = 6.6$ und einer Schmelze von PIB $c_\infty = 6.9$ (gemessen mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung) [34]. Für den Gyrationradius gilt $R_g = r_0 / \sqrt{6}$. Damit ergibt sich für das Molekulargewicht von 4306 g/mol $R_g(\text{PIB}) = \frac{745 \cdot \sqrt{4306}}{10^4 \sqrt{6}} \sqrt{\frac{6.9}{6.6}} = 2.0\text{ nm}$. In den Quellen wurden keine Unsicherheiten angeführt.

Die zweite Methode zur Berechnung des Gyrationradius benötigt das charakteristische Verhältnis und die mittlere Bindungslänge eines Segmentes. Für die Berechnung des Gyrationradius von PIB wird dessen Monomereinheit als Segment betrachtet. Anhand der Länge einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit sp^3 -Hybridisierung zu $l_{CC} = 0.154\text{ nm}$ wird unter Berücksichtigung der Bindungswinkel (gestreckter Tetraederwinkel, ataktische Anordnung) eine mittlere Bindungslänge für eine Monomereinheit des PIB mit $\langle l \rangle \sim 0.22 \pm 0.02\text{ nm}$ abgeschätzt (siehe PIB-Struktur 3.6, S.29). Mit $R_g = \sqrt{\langle N \rangle l_a^2 c_\infty / 6}$ und dem mittleren Polymerisationsgrad $\langle N \rangle =$

$\langle M_{\text{poly}} \rangle / M_{\text{mono}}$ erhält man ebenfalls $R_g(\text{PIB}) = 2.0 \pm 0.25$ nm. Die Unsicherheit ergibt sich aus der Polydispersität des Molekulargewichtes und den Unsicherheiten des charakteristischen Verhältnisses und der mittleren Bindungslänge.

Anhand dieser Werte und der Parameterwerte, die in Abbildung 4.9 von S.47 dargestellten Parameterwerte des Gesamtgyrationsradius, kann der Gyrationradius des PECL nach $R_g(\text{PECL}) = \sqrt{R_g^2 - R_g(\text{PIB})^2} = \sqrt{2.87^2 - 2^2}$ nm $= 2.1 \pm 0.25$ nm berechnet werden.

In einer einfachen Abschätzung gilt für den nächsten Nachbarabstand $a_{NN} = 2\sqrt{2}R_g(\text{PECL}) + 2\sqrt{2}R_g(\text{PIB})$. Der Faktor $\sqrt{2}$ resultiert aus der Mischung jeweils zweier gleicher Polymerblöcke und der Faktor 2 gilt unter der Annahme der vollständigen Separation beider ungleichen Blöcke (siehe auch Skizze in Abbildung 4.28, S.74). Dabei ist durch das sinusoidale Konzentrationsprofil des WSL ein kleinerer Wert zu erwarten, weshalb der Faktor 2 eine obere Grenze darstellt. Setzt man hier die oben erhaltenen Gyrationradien von $R_g(\text{PECL}) = 2.1 \pm 0.25$ nm und $R_g(\text{PIB}) = 2.0 \pm 0.25$ nm ein, so ergibt sich ein mittlerer nächster-Nachbar-Abstand von 11.6 ± 0.35 nm. Das passt zu obigem Wert von 11.2 ± 0.15 nm innerhalb der Fehler und der getroffenen Abschätzungen, sehr gut. Genauere Berechnungen zu Mikrophasenstrukturen und Gyrationradien finden sich z.B. in [53].

Die sich den SAXS-Messungen unter Temperaturverringerung anschließenden Messungen unter Temperaturerhöhung offenbaren das Nicht-Gleichgewicht der Probe auf größerer Zeitskala als der typischen Messdauer an einer Temperatur. In Abbildung 4.13 sind Streukurven ausgewählter Temperaturen des Heizexperimentes dargestellt. Unter Erhöhung der Temperatur steigen die Intensität und die Breite der Kristallisationsmaxima

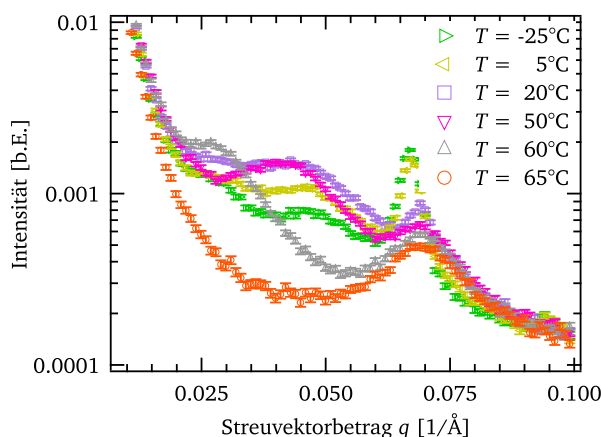


Abbildung 4.13: Darstellung der Streukurven von PIB-b-PECL Nr.5 zu ausgewählten Temperaturen des Heizexperimentes. Die Kurve bei $T = -25$ °C entspricht der Kurve in Abbildung 4.7, S.45 zur besseren Orientierung. Es ist erkennbar, dass die Beiträge der Kristallisation an Intensität und Breite zunehmen. Erst bei $T = 60$ °C schmilzt der Kristallisationspeak bei mittleren q -Werten und der Peak bei kleinen q -Werten schmilzt sogar erst zwischen $T = 60$ °C und $T = 65$ °C.

weiter an, so dass sie sich stark überlagern. Deshalb kann für die SAXS-Messung während des Heizexperiments zwischen $T = 15$ °C und $T = 60$ °C kein verlässlicher Fit an die Streukurven erfolgen. Während des Aufwärmens verläuft die Kristallisation und Umstrukturierung der Kristallite weiter. Die gleichzeitige Existenz von Beiträgen der Kristallisation und der Mikrophasenseparation stellt für die Probe kein Gleichgewichtszustand dar. Sie strebt einen teilkristallinen Zustand auf Kosten der bcc-Struktur an. Besonders interessant ist, dass das Kristallisationsmaximum bei kleineren q -Werten erst deutlich nach dem Maximum bei mittleren q -Werten und ca. 10 K über der Kristallisationstemperatur schmilzt. Dadurch sind die Streukurven erst ab einer Temperatur von $T = 65$ °C im Vergleich zum Abkühllexperiment reversibel. Die Verschiebung der Schmelztemperatur trat ebenfalls bei der DSC-Messung der Probe auf, wobei diese einige Tage bei Raumtemperatur gelagert wurde. Dadurch hatte die Probe Zeit für den Umlagerungsprozess hin zu gestreckten Ketten, deren Struktur energetisch günstiger zu sein scheint. Allerdings ist die Temperaturverschiebung bei der DSC-Messung geringer als bei der SAXS-Messung, wobei bei der SAXS-Messung die Probe längere Zeit tieferen Temperaturen ausgesetzt wurde.

Um den zeitlichen Verlauf der Kristallisation weiter zu untersuchen, wurde die Probe erneut auf $T = 80$ °C aufgeschmolzen. Es folgte eine SAXS-Messung für 2 Stunden bei $T = 25$ °C. Dann wurde die Probe bei Raum-

temperatur, unterhalb der Kristallisationstemperatur und weit über der Glasübergangstemperatur, für einige Zeit gelagert und zu verschiedenen Zeiten vermessen. Abbildung 4.14 zeigt die Streukurven zu verschiedenen Zeiten. Auf einer Zeitskala von ca. 8 Tagen scheint der Umstrukturierungsprozess bei dieser Temperatur abge-

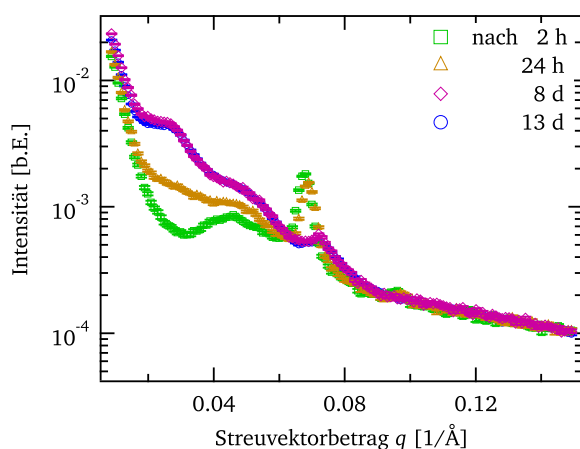


Abbildung 4.14: Streukurven der Probe PIB-b-PECL Nr.5 zu verschiedenen Zeiten der Lagerung bei Raumtemperatur. Es zeigt sich deutlich das Fortschreiten der Kristallisation auf Kosten der Mikrophasenstruktur. Der Streubeitrag bei kleinen q -Werten des zweiten Kristallisationspeaks wächst stärker als der Beitrag des ersten Peaks.

schlossen zu sein, da die Streukurve sich danach nicht mehr wesentlich ändert. Die Umstrukturierung resultiert in einer erhöhten Kristallinität auf Kosten der Mikrophasenstruktur, die aber nicht vollständig zerstört wird. In der Literatur zeigen bisherige Ergebnisse für Diblock-Copolymere, die mindestens einen kristallisierfähigen Block haben, dass sich dort die Kristallisation stets vollständig und innerhalb sehr kurzer Zeiten (Sekunden bis wenige Minuten) durchsetzt. Liegt die Ordnungs-Unordnungs-Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur, so tritt dort keine Mikrophasenseparation auf [38], [39]. In diesem Zusammenhang zeigt die PIB-b-PECL Probe ein besonderes Verhalten, indem der Gleichgewichtszustand erst auf einer sehr großen Zeitskala eingenommen wird und dadurch Mikrophasenseparation selbst unterhalb der Kristallisationstemperatur beobachtbar ist. Eine plausible Erklärung dafür ist, dass die Probe inhomogen vorliegt und an den Grenzflächen zur Kaptonfolie kristallisiert, während der innere Volumenbereich noch amorph bleibt. Dort kann bei weiterer Temperaturverringerung der Übergang zur Mikrophasenstruktur vollzogen werden. Im Verlaufe längerer Zeiten wandert der Kristallisationsbereich weiter von den Grenzflächen nach innen in das Volumen und strukturiert die Probe um. Dabei erhöht sich ebenfalls der Anteil gestreckter Ketten, wie an der deutlichen Zunahme der Intensität bei kleinen q -Werten zu sehen ist. Der Grund für die lange Dauer des metastabilen Zustandes einer Koexistenz der kristallinen und mikrophasenseparierten Phase wird in der besonders hohen Reinheit durch die neue Synthesemethode und der niedrigen Polydispersität vermutet. Die Proben in der Literatur stammen zum Teil aus kommerziellen Quellen und haben Polydispersitäten von typischerweise 1.1 bis zu 1.71 [38], [39]. Die Probe PIB-b-PECL Nr.5 bietet verschiedene mögliche Strukturen, die eindeutig mit Hilfe der SAXS charakterisiert werden können und ist deshalb ein sehr interessanterer Kandidat, um die Ausbildung von Strukturen in Nanoporen zu untersuchen.

Zusammenfassung der Ergebnisse der SAXS-Messungen an der Diblock-Copolymerprobe PIB-b-PECL Nr.5

Die Streukurven der temperaturabhängigen SAXS-Messungen an PIB-b-PECL Nr.5 lassen sich sehr gut mit Hilfe bekannter Theorien charakterisieren und zeigen dabei ein ausgeprägtes charakteristisches Verhalten. Unter Abkühlung zeigt die Probe Beiträge der Streuung an Konzentrationsfluktuationen in Form eines lorentzförmigen Maximums. Ab $T = 50\text{ °C}$ erscheint ein Intensitätsmaximum aufgrund der Kristallisation des PECL-Blocks. Bei $T = 30\text{ °C}$ findet der Übergang zu einer bcc-Mikrophasenstruktur statt. Bei weiterer Verringerung der Temperatur nimmt der Beitrag der Kristallisation zu und es tritt ein zweites Kristallisationsmaximum der Streuintensität bei kleinen Streuvektorbeträgen auf. Dies kann mit einer Streckung der Polymerketten des kristallinen Anteils

erklärt werden, die die kristallinen Bereiche bilden. Auch während des anschließenden Aufheizens nehmen die Streuintensitäten der Kristallisation auf Kosten der Mikrophasenstruktur weiter zu. Nach mehrtägiger Lagerung der Probe bei Raumtemperatur dominieren die Streubeiträge der Kristallisation. Dabei erhöht sich insbesondere der Beitrag der gestreckten Ketten. Deren Schmelztemperatur liegt einige Kelvin über der Kristallisationstemperatur der gefalteten Ketten. Anhand der quantitativen Analyse mit Hilfe mehrerer Modellfunktionen lassen sich die wesentlichen Längenskalen der Strukturen ermitteln. Ihre Werte sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Als Ergebnis der detaillierten temperaturabhängigen SAXS-Messung steht eine gut charakterisierte Diblock-

a_{NN} [nm]	$R_g(\text{PIB})$ [nm]	$R_g(\text{PECL})$ [nm]	T_{OD} [°C]	T_{spinodal} [°C]
11.2 ± 0.15	2.0 ± 0.25	2.1 ± 0.25	32 ± 4	44 ± 10

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der strukturellen Parameterwerte der Probe PIB-b-PECL Nr.5. Dabei sind a_{NN} der mittlere Nächste-Nachbar-Abstand der PECL-Kugeln der bcc-Struktur, R_g die Gyrationradien, T_{OD} die Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur und T_{spinodal} die spinodale Separationstemperatur.

Copolymer-Probe zur Verfügung, deren Eigenschaften exzellent zu dem zur Verfügung stehenden Nanoporensystem passen.

4.6 Charakterisierung der Geometrie zylindrischer, nanoporöser Materialien mit SAXS

Im nächsten Schritt werden Proben untersucht, die für die Polymere eine einschränkende Umgebung darstellen können. Dafür eignen sich alle nanoporösen Systeme, die wohldefiniert sind, eine typische Längenskala im Nanometerbereich besitzen und sich eindeutig, im einfachsten Falle mit SAXS, charakterisieren lassen. In der Literatur oft diskutierte Materialien wie z.B. Vycor oder nanoporöses Silizium bzw. Siliziumdioxid haben den Nachteil, dass ihre Nanoporen nicht einheitlich bzw. nicht definiert genug im Bereich von wenigen zehn Nanometern vorliegen. Deshalb wurden nanoporöses Aluminiumoxid (npAlox) und ionenspurgeätztes Polycarbonat (ITPC) untersucht.

Durchführung der SAXS-Messungen an leeren npAlox- und ITPC-Proben

Die Nanoporen beider Proben zeichnen sich durch einen streng parallelen Verlauf zueinander und senkrecht zur Membranoberfläche aus (siehe Kapitel 3.3 und Kapitel 3.4, S.24f). Dies und das große Aspektverhältnis (Porenlänge/Porendurchmesser) zeigt sich in den Streuxperimenten durch hochgradig anisotrope Streubilder auf dem 2D-Detektor. Die Anisotropie ist stark von der Orientierung der Probe zum Primärstrahl abhängig. Nur im exakt coaxialen Fall (Parallellität zwischen Porenachse und Primärstrahl) zeigt sich aufgrund der Symmetrie ein isotropes Streubild. In allen anderen Fällen ist ein Intensitätsstreifen auf dem Detektor zu sehen, der beliebig orientiert sein kann. Durch Rotation der Probe zu größeren Werten des Winkels γ (siehe Abbildung 2.1, S.10 und Abbildung 3.2, S.23) dreht sich der Intensitätsstreifen in vertikale Richtung und mit größeren Werten des Winkels δ dreht er sich in die horizontale Richtung. Dieses Verhalten wird verwendet, um die exakte Orientierung jeder Probe zu definieren. So wird zunächst das isotrope Streubild der coaxialen Orientierung gesucht ($\delta = 0, \gamma = 0$), um von dort ausgehend für jede Messung die Orientierung $\delta = 0$ und $\gamma = 20^\circ$ zu gewährleisten.

Aus den Grundlagen der Streutheorie konnte ein analytischer Ausdruck für den Formfaktor der Streuung an einer zylindrischen Pore entwickelt werden (Gleichung 2.10, S.12). Dieser ist nur für den Fall der Streuung in vertikale Richtung auf dem Detektor bzw. in Richtung der Drehachse der Probe $\alpha = 90/270^\circ$ gültig. Aus diesem Grunde wird ein möglichst schmaler Filter verwendet, der entlang des Intensitätsstreifens verläuft. Mit Hilfe von Querprofilen der Streuintensität entlang des Filters an verschiedenen q_y -Positionen wird der Kanal der Maximalintensität ($\rightarrow q_x$ -Mittelpunkt) ermittelt und zwei Kanäle jeweils rechts und links neben diesem

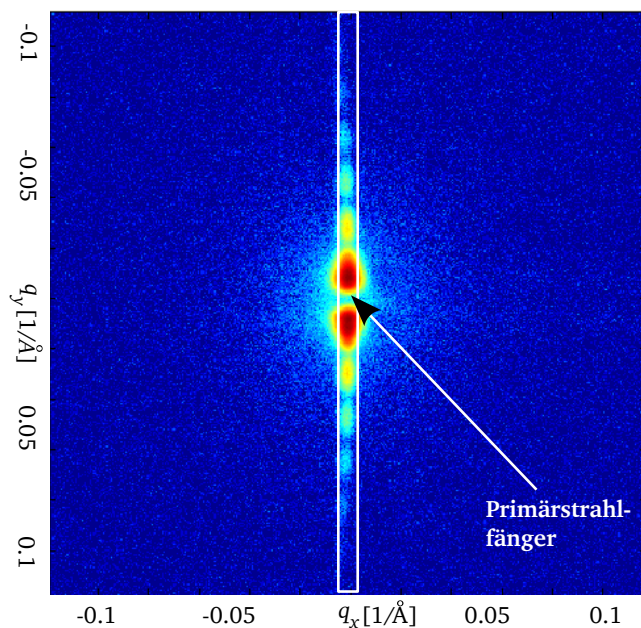


Abbildung 4.15: Anisotropes 2D-Detektorbild mit logarithmischer Farbskalierung einer Messung an ITPC mit $\gamma = 20^\circ$ und schematisch eingezeichnetem Rechteckfilter

Maximum miteinbezogen. Die Mittelung über fünf Kanäle ist gerechtfertigt, da die Intensität um das Maximum als beinahe konstant angesehen werden kann. Dabei muss ein Kompromiss zwischen einer hohen Anzahl an Streueignissen und exakter Verwendung des Filters eingegangen werden. Da ein Streubild stets π -symmetrisch ist, wird der Bereich oberhalb und unterhalb des Detektorzentrums ausgewertet, wodurch zwei Streukurven erhalten werden. Bei jeder Auswertung wird durch Übereinanderlegen dieser beiden Streukurven die exakte q_y -Mittelpunktposition bestimmt und über beide Streukurven gemittelt. Die Kalibrierung der Kanäle in inverse Angstrom erfolgt mit Hilfe des Programms SAXSGUI und einer Silberbehenatmessung. An die auf dieser Weise gewonnenen Streukurven wurden die Modellfunktionen, die im Kapitel der theoretischen Grundlagen diskutiert wurden, angepasst.

Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der SAXS-Messungen an leeren npAlox-Proben

In diesem Abschnitt werden beispielhaft zwei SAXS-Messungen an npAlox Proben vorgestellt und diskutiert. Das Ziel ist die Charakterisierung der strukturellen Parameter.

Abbildung 4.16 zeigt Aufnahmen eines Raster-Tunnelelektronen-Mikroskops (REM) einer gut geordneten Probe (links), die nach einem vierstufigen Prozess hergestellt wurde. Zum Vergleich ist auch eine Aufnahme einer weniger gut geordneten Probe (rechts) dargestellt, die nach einem zweistufigen Prozess erhalten wurde. Im ersten Fall ist angedeutet, dass die Poren in etwa einen Durchmesser von ca. 40 nm und einen mittleren Porenabstand von ca. 100 nm aufweisen. Dies entspricht bei einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter einem Ebenenabstand von ca. 87 nm. Die hexagonale Ordnung ist sehr gut ausgeprägt. Beide Streukurven wurden mit einem Modell basierend auf Glg. 2.6, S. 9 mit dem Formfaktor eines Zylinders mit Schale untersucht (nach Glg. 2.15, S.12). Als Strukturfaktor wurde sowohl das 2D hexagonale Gitter im Pulvermittel nach Glg. 2.18, S.13 als auch der Strukturfaktor zur Beschreibung einer flüssigkeitsähnlichen Anordnung zweidimensionaler, harter Scheibchen nach Glg. 2.19, S.14 verwendet. Dabei gelang im Fall der gut geordneten Probe mit dem Strukturfaktor eines 2D hexagonalen Gitters eine wesentlich bessere Übereinstimmung als mit dem Strukturfaktor harter Scheibchen. Im Gegensatz dazu gelang im Fall der weniger gut geordneten Poren nur ein guter Fit mit dem harten Scheibchen Strukturfaktor. Die Streukurven mit der Beschreibung anhand der Modellfunktionen für die Streuintensität sind in den Abbildungen 4.17 und 4.18 dargestellt. Die jeweiligen Modelle beschreiben die Messdaten exzellent. Nanoporöses Aluminiumoxid ist zur Zeit in der Literatur eines der am meisten verwendete

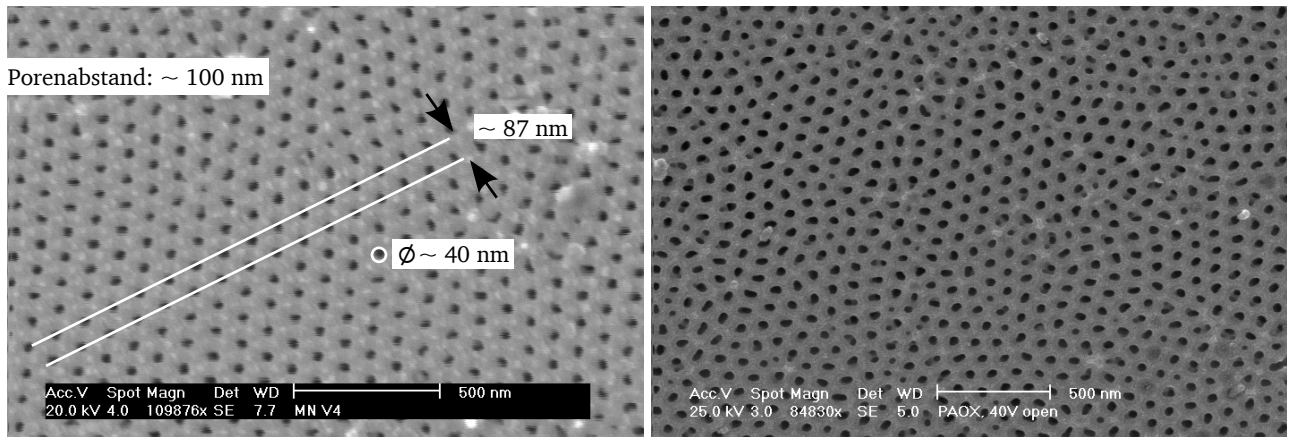


Abbildung 4.16: Aufnahmen eines Raster-Tunnelelektronen-Mikroskops zweier npAlOx-Proben nach einem vierstufigen Prozess (links) und einem zweistufigen Ätzprozess (rechts). Die Porengeometrie zeigt in beiden Fällen einen Zylinderdurchmesser von ca. 40 nm und einen Zylinderabstand von ca. 100 nm. Durch den vierstufigen Prozess hat sich eine höher geordnete, zweidimensional hexagonale Struktur ausgebildet als im Vergleich zur zweistufig hergestellten Probe.

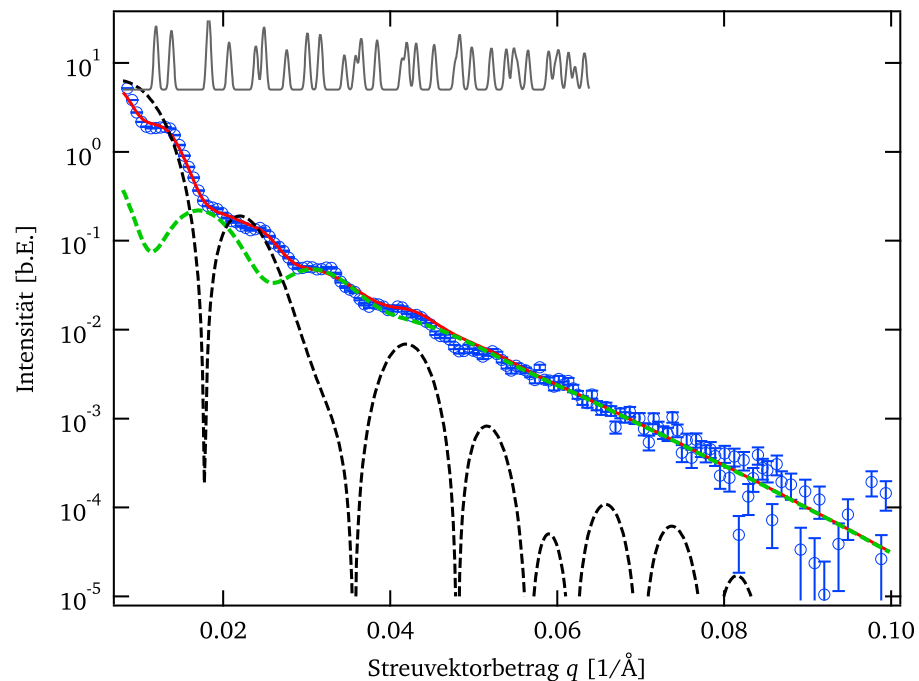


Abbildung 4.17: Streukurve der npAlOx Probe eines vierstufigen Prozesses mit einer Beschreibung nach der Modellfunktion basierend auf einem 2D hexagonalen Gitter im Pulvermittel (rote Kurve). Separat ist der Streubeitrag der Strukturfunktion (graue obere Kurve) und des mittleren quadratischen Formfaktors eines Zylinders mit Schale (schwarze, gestrichelte Linie) dargestellt. Die grüne, lang gestrichelte Kurve zeigt den Beitrag der Laue-Streuung. Der Strukturfaktor wurde zur besseren Übersicht mit einem Faktor von 5 verschoben und es wurde eine Konstante von 5 addiert.

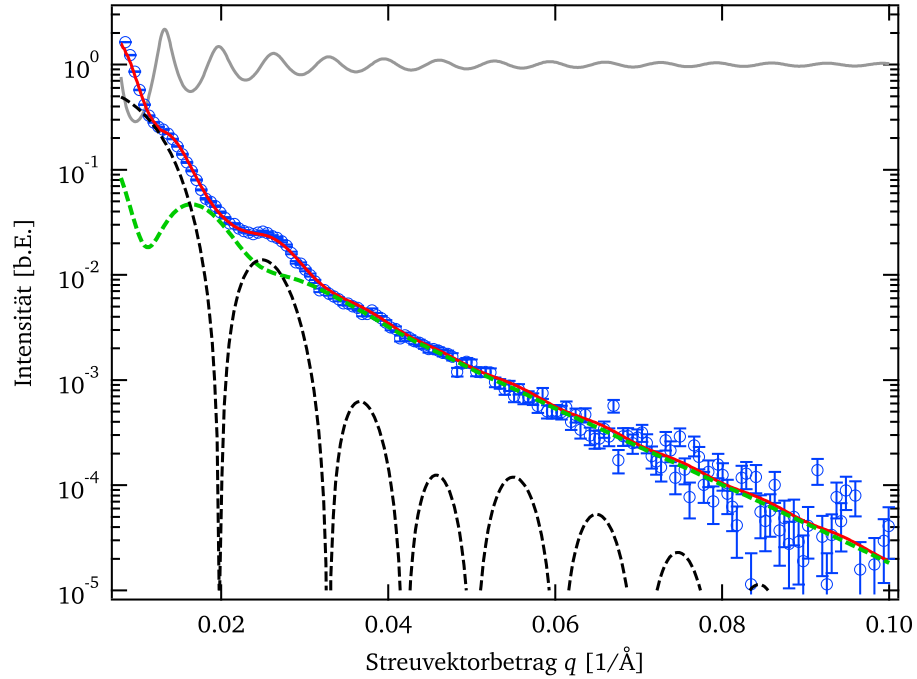


Abbildung 4.18: Streukurve der npAlOx Probe eines zweistufigen Prozesses mit einer Beschreibung nach der Modellfunktion basierend auf einer Mischung 2D harter Scheibchen (rote Kurve). Separat ist der Streubeitrag der Strukturfunktion (graue obere Kurve) und des mittleren quadratischen Formfaktors eines Zylinders mit Schale (schwarze, gestrichelte Linie) dargestellt. Die grüne, lang gestrichelte Kurve zeigt den Beitrag der Laue-Streuung.

ten nanoporösen Materialien, um Fließverhalten oder Strukturen in räumlicher Einschränkung zu untersuchen. Es sind bisher nur wenige theoretische Beschreibungen der Struktur erfolgt. In den meisten Fällen werden REM-Bilder oder im Falle der Untersuchung mit Hilfe von Kleinwinkelstreuung die Invariante oder die Intensität des deutlichsten Intensitätsmaximums betrachtet. Im Verlauf dieser Arbeit ist es gelungen Streukurven 2D hexagonal geordneter aber insbesondere auch weniger gut geordneter npAlOx Proben quantitativ zu beschreiben.

Die Miteinbeziehung einer Zylinderschale wird dadurch gerechtfertigt, dass um die zylindrischen Poren stets ein Bereich mit Elektrolytionen vorliegt, der aus der Ätzlösung stammt. Lediglich zwischen den Poren liegt „reines“, amorphes Aluminiumoxid vor [50]. Die Instrumentauflösung wurde mit der Faltung einer Gaußfunktion mit Breite $\sigma_q = 0.0017 \text{ \AA}^{-1}$ modelliert. Der Wert der Elektronendichte wurde aus [54] übernommen und fest vorgegeben. Tabelle 4.3 fasst die aus der Fitprozedur erhaltenen Parameterwerte zusammen. Diese sind alle physikalisch sinnvoll und konsistent mit den REM-Bildern, der Literatur und Erfahrungswerten. Mit Hilfe der Verwendung beider Strukturfunctionen kann ein sehr großer Bereich der strukturellen Ordnung abgedeckt werden. Damit kann systematisch die höhere Ordnung der Poren mit fortschreitendem Oxidationsprozess untersucht werden, der sich in der Zahl der Prozess-Stufen widerspiegelt. Die Zunahme der Ordnung zeigt sich in Form der Erhöhung des Wertes des Ordnungsparameters κ für das harte Scheibchen Modell und durch Senkung des Wertes des Debye-Waller Faktors σ_{DW} für das 2D hexagonale Gitter Modell.

Auch wenn die Modellfunctionen mehrere freie Parameter besitzen, so können ihre Werte sinnvoll eingegrenzt werden und ihre Beiträge auf die Streukurve lassen sich voneinander unterscheiden. Dies kann am deutlichsten für die Beiträge der Struktur und der Form diskutiert werden. Bei Betrachtung der REM-Bilder ist deutlich zu sehen, dass die hexagonale Ordnung nur lokal gültig ist. Aber je stärker diese Ordnung ausgeprägt ist, desto weitreichender wirkt sie und bezieht eine größere Anzahl benachbarter Poren ein. Dies definiert eine höhere Anzahl „kohärent streuender“ Gitterebenen bzw. hier Gitterlinien und zeigt sich in der Streukurve dadurch,

			npAlox vierstufig	npAlox zweistufig
innerer, mittlerer Radius	$\langle R_i \rangle$	[nm]	21 ± 1	20.3 ± 0.2
Polydispersität innerer Radius	σ_R	[1]	0.18 ± 0.03	0.27 ± 0.03
äußerer Radius	R_a	[nm]	41 ± 1	32.4 ± 0.3
Rauheit	D	[nm]	2.1 ± 0.1	1.5 ± 0.2
mittlerer Zylinderabstand		[nm]	105 ± 1	94.4 ± 0.2
Debye Waller Faktor	σ_{DW}	[nm]	0.7 ± 0.4	-
Ordnungsparameter	κ	[1]	-	0.75 ± 0.01
Elektronendichte Kern	ρ_i	$\left[\frac{e}{nm^3} \right]$	(0)	(0)
Elektronendichte Schale	ρ_s	$\left[\frac{e}{nm^3} \right]$	960 ± 21	1025 ± 18
Elektronendichte Matrix	ρ_a	$\left[\frac{e}{nm^3} \right]$	(825)	(825)

Tabelle 4.3: Übersicht der relevanten Parameterwerte der im Text beschriebenen Modellfunktionen. Diese beschreiben einen Zylinder mit Schale und einer Struktur eines 2D hexagonalen Gitters (vierstufig) und mit einer Struktur einer Mischung 2D harter Scheibchen (zweistufig). Parameterwerte in Klammern wurden fest vorgegeben.

dass Intensitätsmaxima höherer Ordnungen zu sehen sind. Wenn die Ordnung schlechter ausgebildet ist, nimmt der Anteil der Strukturfunktion schon bei kleineren Streuvektorbeträgen ab und die Streukurve wird von da ab alleine von der Lauestreuung bestimmt. Die Lauestreuung beinhaltet nur Beiträge der Porenform, wodurch sich für große q -Werte die Form fixieren lässt. Für kleine q -Werte gibt die Struktur die Position der Intensitätsmaxima vor, deren Modulation wird dann durch den Formfaktor bestimmt, wobei die Übereinstimmung des Lauebeitrags für große q -Werte stets erhalten bleiben muss. An diesem Beispiel kann motiviert werden, dass die Beiträge der Parameter trotz der großen Zahl voneinander getrennt werden können. Daher ist es möglich, nanoporöses Aluminiumoxid eindeutig und quantitativ mit Hilfe der SAXS zu charakterisieren.

Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der SAXS-Messungen an leeren ITPC-Proben

Die Messung und Auswertung der ionenspurgeätzten Polycarbonbat-Proben erfolgte analog der oben beschriebenen Vorgehensweise. Es wurden überwiegend Folien mit einer Dicke von 30 μm und 60 μm vermessen. Dabei wurde im Verlauf der Arbeit die Herstellung dieser Proben verbessert, indem stets frische Ätzlösung und im späteren Verlauf eine UV-Lampe mit höherer Intensität verwendet wurde. Die ersten Proben wurden beidseitig jeweils eine halbe Stunde mit einer Intensität von $I_{UVA} \approx 0.4 \text{ mW/cm}^2$ und $I_{UVB} \approx 0.15 \text{ mW/cm}^2$ belichtet. Es stellte sich heraus, dass eine längere UV-Belichtung zu einheitlicheren Porenformen führte, wodurch die Belichtungsdauer auf je 3 Stunden pro Seite erhöht wurde. In einem letzten Schritt wurde die Intensität stark erhöht, wobei die Belichtungsdauer gesenkt werden konnte. Die Proben wurden beidseitig jeweils 30 min mit einer höheren Intensität von ca. $I_{UVA} \approx 80 \text{ mW/cm}^2$ und $I_{UVB} \approx 20 \text{ mW/cm}^2$ belichtet. Dadurch konnte die Polydispersität der Porenradien deutlich verbessert werden und es gelang kleinere Porenradien zu erschließen. Dies war insbesondere wichtig für die 60 μm dicken Folien, da die niedrigeren Intensitäten der UV-Strahlung fast vollständig im Material absorbiert werden. Die hohe Intensität geht zum größten Teil durch die Proben durch. Zusätzlich hat sich am Ende der Arbeit herausgestellt, dass die Ätzung in 2 molarer Natronlauge die Herstellung sehr kleiner Porenradien ermöglicht.

Da es zwischen den Poren keinerlei strukturellen Einfluss gibt, stellt die Modellfunktion nach Glg. 2.17, S.13 die adäquate Beschreibung der gestreuten Intensität dar. Dadurch sind wesentlich weniger freie Parameter zur Beschreibung der Streukurven notwendig. Die Parameter der Modellfunktion sind:

- eine Proportionalitätskonstante
- der mittlere Porenradius $\langle R \rangle$

- die Polydispersität des mittleren Porenradius σ_R
- die Rauheit der Porenoberfläche D
- die instrumentelle Auflösung
- und ein konstanter Untergrund

wobei die letzten beiden Parameter bekannt sind und für die Fitprozedur fest vorgegeben werden. Die Polydispersität wird relativ zum Porenradius angegeben. In Abbildung 4.19 sind beispielhaft Streukurven dargestellt, die an ITPC-Proben mit verschiedenen Porenradien gemessen wurden. Die unterste Streukurve mit der

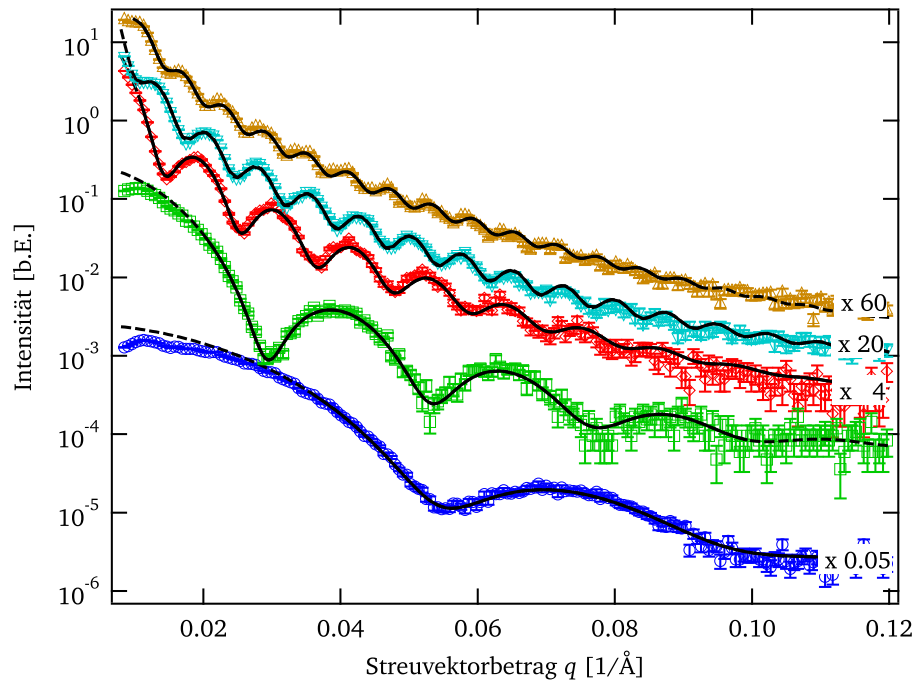


Abbildung 4.19: Streukurven von ITPC-Proben mit verschiedenen Porenradien. Die unterste Kurve (blaue Kreise) mit der niedrigsten Oszillationsfrequenz entspricht dem unteren Bereich kleinstmöglicher Porenradien (geätzt mit 2 M), hier: $\langle R \rangle = 6.89 \pm 0.02$ nm und $\sigma_R = 10.4 \pm 0.2$ %. Die oberste Kurve (braune Dreiecke nach oben) entspricht den größtmöglichen Poren, die mit der instrumentellen Auflösung und dank der extrem niedrigen Polydispersität noch messbar sind (geätzt mit 6 M), hier: $\langle R \rangle = 51.69 \pm 0.02$ nm $\sigma_R = 1.5 \pm 0.1$ %. Grüne Quadrate (2 M): $\langle R \rangle = 13.18 \pm 0.02$ nm $\sigma_R = 4.7 \pm 0.3$ %, rote Rauten (6 M): $\langle R \rangle = 28.05 \pm 0.02$ nm $\sigma_R = 3.8 \pm 0.1$ %, hellblaue Dreiecke (6 M) nach unten $\langle R \rangle = 42.21 \pm 0.02$ nm $\sigma_R = 1.4 \pm 0.1$ %; Abweichungen im Bereich kleiner Streuvektorbeträge lassen sich durch die Abnahme der Effizienz der Detektorkanäle im Bereich des Mittelpunktes erklären. Die Streukurven wurden zur besseren Übersicht um die angegebenen Faktoren gegeneinander verschoben.

geringsten Oszillationsfrequenz ist beispielhaft für Proben mit kleinstmöglichem Porenradius im Bereich von $\langle R \rangle \approx 6 \pm 1.5$ nm. Sie ist mit einer Ätzung in 2 molarer Natronlauge hergestellt worden. Dieser Radius entspricht in etwa dem Doppelten des Radius des zerstörten Materials der Ionenspur. Je niedriger die Porenradien hergestellt werden, desto größer wird ihre Uneinheitlichkeit. Dies führt zu einer unteren Grenze der mittleren Porenradien. Die oberste Kurve ist beispielhaft für Proben mit größtmöglichem Porenradius, die mit der Auflösung des in dieser Arbeit verwendeten Detektors noch ausreichend charakterisiert werden können. Dieser Radius liegt im Bereich von $\langle R \rangle \approx 52 \pm 3$ nm. Die UV-Bestrahlung mit hoher Intensität senkt die Polydispersität so weit ab, dass Werte im Bereich von $\sigma_R \approx 1.5 \pm 0.7$ % erreicht werden konnten. Eine niedrige Polydispersität ist notwendig, um Poren mit solch hohen Radien eindeutig charakterisieren zu können. Die restlichen Streukurven

sind Beispiele für Messungen an Proben zwischen diesen beiden Grenzwerten (Werte: siehe Bildunterschrift). Die Abweichungen der Modellkurve von den Messdaten für q -Werte kleiner 0.02 \AA^{-1} , die besonders bei den unteren beiden Kurven zu sehen sind, lassen sich auf die Abnahme der Effizienz der Detektorkanäle um den Primärstrahlfänger zurückführen. Dies wurde anhand einer Flatfield-Korrekturmessung an einer Wasser gefüllten Kapillare und einer Probe aus glasigem Kohlenstoff (glassy carbon) bestätigt.

Typische Werte für die Rauheit sind $D = 1.2 \pm 0.4 \text{ nm}$ und reproduzieren sich für alle Proben. Da der Intensitätsstreifen für $\gamma = 20^\circ$ nie vollständig gerade verläuft sondern stets eine kleine Krümmung beinhaltet und der Rechteckfilter möglichst schmal gewählt wird, kann nicht gewährleistet werden, dass die aus den Detektorbildern extrahierten Streukurven minimal aus dem Filter für größere q -Werte herauslaufen (siehe Abbildung 4.15, S.55). Dies spiegelt sich in der Unsicherheit des Wertes für die Rauheit wider.

In Abbildung 4.15 sind die beiden verbleibenden und wichtigsten Parameterwerte, der mittlere Porenradius gegenüber der Ätzdauer und seine Polydispersität gegenüber dem Radius (und damit indirekt auch von der Ätzzeit), für eine Vielzahl während der Arbeit vermessenen ITPC-Proben aufgetragen. Für die Abhängigkeit

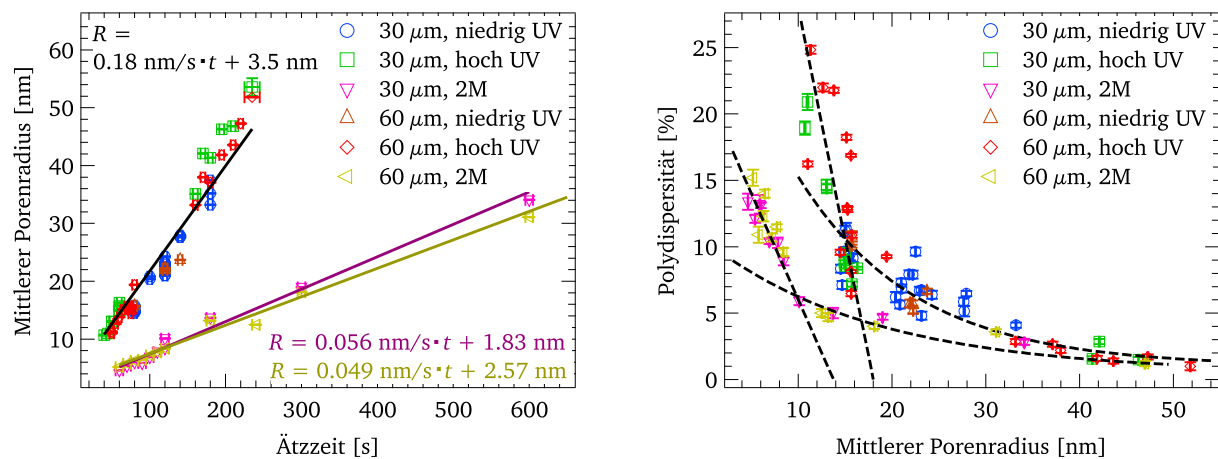


Abbildung 4.20: Darstellung der Abhängigkeit des mittleren Porenradius von der Ätzzeit (links) und der Abhängigkeit der Polydispersität von dem mittleren Porenradius (rechts). Es bestätigt sich der erwartete lineare Verlauf im ersten Fall für die jeweiligen Konzentrationen. Abweichungen von der Geraden lassen sich durch Schwankungen insbesondere der Temperatur und Konzentration der Ätzlösung der vielen verschiedenen Probenherstellungen im Verlauf der Arbeit erklären. Durch die Belichtung mit hohen UV-Intensitäten und durch Ätzung mit 2 M NaOH wurde der Bereich der kleinen Porenradien erschlossen und die Polydispersität so weit gesenkt, dass auch große Porenradien charakterisiert werden konnten. Die Ätzung an den dünneren Folien weist in der Tendenz eine höhere Rate auf. Die gestrichelten Hilfslinien deuten den ersten und zweiten Ablauf des Ätzprozesses an. Große Porenradien erreichen fast eine monodisperse Verteilung.

des mittleren Porenradius von der Ätzdauer wird ein lineares Verhalten erwartet [8], [7], das jeweils für die Konzentration von 6 molar und 2 molar sehr gut bestätigt wird. Mit Hilfe der Geradengleichung kann die benötigte Ätzdauer für einen gewünschten Porenradius bei einer Ätzung in einer 6 molaren und einer 2 molaren Natronlauge bei einer Temperatur von 50.0°C berechnet werden. Abweichungen von der Geraden lassen sich durch Schwankungen insbesondere der Temperatur und Konzentration der Ätzlösung der vielen verschiedenen Probenherstellungen im Verlauf der Arbeit erklären. Außerdem nehmen Inhomogenitäten im Material und die Ionensorte bei der Bestrahlung einen weiteren Einfluss. Die Abweichungen sind im Falle der Ätzung in 2 molarer Natronlauge geringer, da in diesem Falle die Proben mit einer einzigen Lösung innerhalb kurzer Zeit hergestellt wurden. Durch Belichtung der bestrahlten Folien mit hohen UV-Intensitäten wurde der Bereich der kleinen Porenradien ($< 15 \text{ nm}$) erschlossen. Die Ätzung in Natronlauge mit niedrigerer Konzentration (2 M) und längerer Ätzdauer führte nochmals zu wesentlich kleineren Porenradien. Im Falle der Ätzung mit 6 M Natronlauge lässt

sich auch die Tendenz erkennen, dass die Ätzung an den dünneren Folien eine höhere Rate aufweist. Durch die Belichtung mit höheren UV-Intensitäten konnte zudem die Polydispersität gleicher Proben deutlich gesenkt werden, wodurch es möglich wurde größere Porenradien zu charakterisieren. Die Abhängigkeit der Polydispersität vom mittleren Porenradius (Abbildung 4.15, rechts) lässt sich nicht durch ein einfaches exponentielles Verhalten beschreiben und weist auf einen zweistufigen Ablauf des Ätzprozesses hin. Für kleine Porenradien steigt die Polydispersität an, da insbesondere der kritische, erste Prozess des Freiätzens des zerstörten Materials der Ionenspuren nicht für alle Poren gleich abläuft. Die schweren Ionen hinterlassen im Material eine Spur mit einem uneinheitlichen Durchmesser von ca. 5 bis 8 nm. In einem ersten Schritt muss das zerstörte Material aus den Poren mit einem Aspektverhältnis von ca. 1000 befördert werden. Sobald alle Spuren frei sind, beginnt der zweite Prozess, der für alle Poren gleichmäßig abläuft und mit einer Abnahme der relativen Polydispersität verbunden ist. Mit fortschreitender Ätzdauer werden die mittleren Porendurchmesser beinahe monodispers. Insbesondere durch die Verbesserungen des Herstellungsprozesses steht mit ITPC ein gut charakterisierbares und wohldefiniertes Probensystem zur Verfügung deren Porendurchmesser sich in einfacher Weise von ca. 10 nm bis zu einer beliebigen Größe stufenlos einstellen lassen.

Zusammenfassung der Ergebnisse der SAXS-Messungen an leeren npAlox- und ITPC-Proben

Die Streukurven beider nanoporöser Materialien lassen sich exzellent mit Hilfe von Modellfunktionen beschreiben. Die Parameter besitzen physikalisch sinnvolle und mit den Ergebnissen anderer Messmethoden konsistente Werte. Die Proben lassen sich systematisch charakterisieren, wobei der komplette Bereich von Poren ohne Korrelation zueinander bis hin zur perfekten zweidimensional hexagonalen Anordnung beschrieben werden kann. Auch im Falle der npAlox-Proben mit vielen freien Parametern, lassen sich diese eindeutig bestimmen. Durch die Belichtung der bestrahlten Folien mit hohen UV-Intensitäten und Ätzung mit niedriger Konzentration der Natronlauge wurde der Bereich kleiner Porenradien erschlossen. Zudem konnte die Polydispersität so weit gesenkt werden, dass auch größere Porenradien charakterisierbar wurden. Damit stehen zwei wohldefinierte, systematisch variierbare Probensysteme zur Verfügung. Für die anschließenden Füllexperimente wurde zunächst ausschließlich das ITPC verwendet, da sich die damit erhaltenen Streukurven mit wesentlich weniger freien Parametern beschreiben lassen. Dies ist insbesondere dafür wichtig, Strukturen innerhalb der Poren identifizieren und charakterisieren zu können.

4.7 In situ SAXS-Messungen zur Untersuchung des Füllprozesses von PIB und PECL in ITPC

Zur Bestimmung der Strukturen von Diblock-Copolymeren in Nanoporen muss zunächst ein Weg gefunden werden, die Nanoporen mit Polymeren zu füllen. Eine Möglichkeit, die sich aufgrund des sehr hoch zu erwartenden Kapillardrucks anbietet, ist die Poren mit den Polymerschmelzen über Kapillarkräfte füllen zu lassen. Für diese Messungen stellt PECL eine besondere Probe dar, da es in etwa die gleiche Elektronendichte wie die PC-Matrix aufweist und somit die gestreute Intensität im komplett gefüllten Zustand verschwinden muss (index-matching). Andererseits bietet auch das PIB Vorteile, da es im freien Zustand nicht kristallisieren kann. Dadurch wird eine einheitliche Struktur der gefüllten Schmelze erwartet, wohingegen im Falle des PECL aufgrund der Porenoberfläche Kristallisationseffekte auftreten können. Zudem kann überprüft werden, ob im komplett gefüllten Zustand die gestreute Intensität mit den theoretischen Werten der Elektronendichten übereinstimmt. Ein weiterer Vorteil von PIB ist, dass es sich dabei um eine der am besten untersuchten Polymere handelt, wodurch viele Eigenschaften genau bekannt sind, die für eine quantitative Analyse des Fließverhaltens benötigt werden. Die Füllexperimente haben das Ziel den Füllprozess in-situ zu erfassen und quantitativ zu beschreiben. Dadurch

soll ein definierter, reproduzierbarer Weg zur Füllung der ITPC-Proben geschaffen werden. Zur Untersuchung von Strukturen in den Poren muss ein definierter, gefüllter Zustand als sichere Grundlage vorliegen.

Durchführung der in situ SAXS-Messungen zur Untersuchung des Füllprozesses von PIB und PECL in ITPC

In Vorexperimenten wurde der Füllvorgang an einer Heizplatte durchgeführt und zu bestimmten Zeiten durch Temperaturabsenkung unterbrochen. In diesem Zustand erfolgte eine SAXS-Messung, wonach der Füllprozess durch Temperaturerhöhung fortgesetzt wurde. Deshalb wurde im Verlauf dieser Arbeit der um zwei Achsen drehbare Probenhalter mit einem Heizblock (Abbildung 3.2 links, S.23) derart modifiziert, dass es mit dessen Hilfe möglich wurde den Füllprozess mit in-situ SAXS-Messungen zu beobachten. Dazu wurde zunächst die leere ITPC-Probe im Probenhalter bei einer Temperatur von $T = 48\text{ °C}$ im Falle der Füllung mit PIB und auf $T = 78\text{ °C}$ für die Füllung mit PECL bei einem Druck von $p \sim 10^{-1}\text{ mbar}$ für eine Dauer von ca. 1 h bis 2 h gemessen. Dadurch werden letzte mögliche Reste von angelagertem Wasser, z.B. aus dem Herstellungsprozess, entfernt. Anschließend wurde eine geringe Menge Polymer auf der Oberfläche der temperierten Probe an der Stelle des Primärstrahldurchgangs verteilt. Hierfür wurde das innere Loch des Kupfer-Klemmringes mit einem Durchmesser von 4 mm vorgegeben (siehe Abbildung 3.2, S.23). Das PECL schmolz bei Kontakt sofort auf. Eine komplette Benetzung der gesamten Fläche wurde stets sichergestellt. Durch den geringen Durchmesser des Loches wird die Polymerschmelze an der Position gehalten und fließt auch nach einer Dauer von mehreren Tagen bis Wochen nicht weg. Anschließend wurde eine programmierte Messreihe mit einer Messschleife à 15 min für die ersten Stunden und einer anschließenden Schleife à 3 Stunden für den späteren Füllprozess gestartet. Das Zeitintervall von 15 min stellt für die gegebene Streuintensität und den schmalen Rechteckfilter die bestmögliche Zeitauflösung dar. Für kleine q -Werte mit hoher Streuintensität kann daraus der zeitliche Verlauf der Streuintensität ausgewertet werden. Zur Erstellung einer gut beschreibbaren Streukurve muss, insbesondere für spätere Zeiten des Füllprozesses, über mehrere Zeitintervalle der 15 min Messungen gemittelt werden. Gegen Ende des Füllprozesses nimmt die Streuintensität so weit ab, dass die größeren 3 h-Intervalle sinnvoll werden. Auch für die Messungen des Füllprozesses wurde die Orientierung der Proben auf einen Winkel von $\gamma = 20^\circ$ gewählt. Die Auswertung erfolgte analog zu den Auswertungen der Messung an den leeren Proben (Kapitel 4.6, ab S.54).

Darstellung und Diskussion der in situ SAXS-Messungen zur Untersuchung des Füllprozesses von PIB und PECL in ITPC

Anhand der Gleichung für die mittlere Füllzeit

$$T = \frac{l^2}{a} \quad (2.25)$$

mit $a = \sigma \cos \phi_c R / 2\eta$ (siehe S.16) kann mit den Werten der Materialkonstanten aus Tabelle 3.2, S.30, dem mittleren Radius der Nanoporen der verwendeten ITPC-Probe und der Probendicke die durchschnittliche Zeit zur vollständigen Füllung berechnet werden. Für die Fälle der später in Abbildung 4.21 dargestellten Messungen mit einer Filmdicke von 30 μm und Porenradien von $\langle R \rangle_{\text{PIB}} = 23.1\text{ nm}$ und $\langle R \rangle_{\text{PECL}} = 33.2\text{ nm}$ ergibt sich für die berechnete Füllzeit $\tau_{\text{PIB}} = 0.14\text{ min}$ und $\tau_{\text{PECL}} = 0.7\text{ min}$. Daher wird erwartet, dass die Poren nach dem ersten Messintervall von 15 min gefüllt vorliegen. Die Ergebnisse der Experimente zeigen jedoch eine deutlich andere Füllgeschwindigkeit. In Abbildung 4.21 ist das Ergebnis der in-situ SAXS-Messungen für die Füllung von ITPC mit PECL und mit PIB dargestellt. Aus Gründen der Übersicht sind Streukurven zu bestimmten Zeiten ausgewählt (siehe Bildunterschrift). Der Füllprozess zeigt sich durch eine stetige Abnahme der Streuintensität mit der Zeit unter Beibehaltung der Form der Streukurve. Die Füllung findet auf einer erheblich langsame-

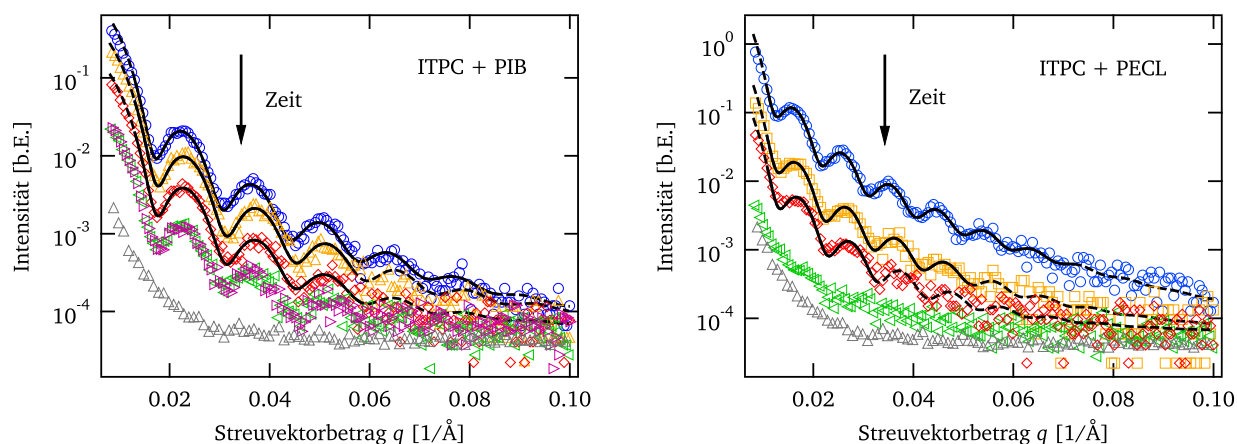


Abbildung 4.21: Darstellung der Streukurven der in-situ SAXS-Messungen ausgewählter Zeiten des Füllprozesses von PIB in ITPC links (von oben nach unten zur Zeit $t = 0, 90, 238, 735, 915$ (auf 735) min) und PECL in ITPC rechts (von oben nach unten $t = 0, 21, 240, 1095$ min) mit Darstellung der Modellfunktion der Streuung an einer zylindrischen Pore. Die unterste Kurve mit grauen, aufrechten Dreiecken ist die Streuung an reinem PC. Die stetige Abnahme der gestreuten Intensität unter Beibehaltung der Kurvenform zeigt die kontinuierliche, homogene Füllung der Nanoporen mit der Polymer-schmelze. Die minimale Verschiebung der Oszillationsmaxima zu größeren q -Werten schon zu Anfang zeigt einen ersten, schnellen Füllprozess an, der die Porenoberflächen benetzt.

ren Zeitskala statt als es die Lucas-Washburn-Gleichung mit den oben ausgerechneten Werten voraussagt. Die Kurvenform, d.h. der generelle Verlauf der Kurve, die Anzahl, Position und Ausprägung der Oszillationen im Verlauf der Füllung, bleibt erhalten. Daraus kann geschlossen werden, dass die Front der Polymerschmelze die Poren kontinuierlich und homogen füllt. Würde die Füllung der Poren von den Oberflächen ausgehend erfolgen, würde dies zu einer Verschiebung der Positionen der Oszillationsmaxima zu größeren q -Werten führen, da die Porenradien im Mittel kleiner erscheinen. Bei genauer Betrachtung der Positionen der Intensitätsmaxima fällt auf, dass es tatsächlich eine solche Verschiebung gibt, die jedoch im gesamten Verlauf sehr gering bleibt und nicht den Prozess bis zur vollständigen Füllung erklären kann. Bereits bei der jeweils ersten Streukurve ist eine solche geringfügige Verschiebung zu beobachten, die weiter unten genauer analysiert wird.

Im Falle der Füllung mit PECL ergibt sich im komplett gefüllten Zustand, wie erwartet, etwa die gleiche gestreute Intensität wie für die reine PC-Matrix. Im Falle der Füllung mit PIB bleibt die gestreute Intensität auf einem endlichen Niveau. Das Ende des Füllprozesses wird dadurch angezeigt, dass die nachfolgenden Streukurven exakt über der Streukurve der erstmals gefüllten Probe liegen.

Um die zeitliche Abhängigkeit der gestreuten Intensität quantitativ zu untersuchen, wurde die Intensität jeder Streukurve für den Wert des Streuvektorbetrags $q^* = 0.01 \text{ Å}^{-1}$ abzüglich der Streuung von reinem PC gegenüber der Füllzeit aufgetragen. Die Fehler wurden aus den Unsicherheiten beider Streubeiträge errechnet. Die Intensitätswerte wurden auf den Wert der Streuung an den leeren Proben normiert, so dass die Intensität im ungefüllten Zustand stets den Wert 1 besitzt. Um nicht nur den Wert an einem ausgezeichneten Streuvektorbetrag sondern einen weiteren allgemeineren Wert für die gestreute Intensität zu erhalten, wurde an jede Streukurve die Modellfunktion für die gestreute Intensität an einem Zylinder angefitet (Glg.2.17, S.13). Damit ein sicherer Fit an die Messdaten gewährleistet werden kann, wurde hierzu über mehrere Messintervalle gemittelt. Für die ersten Messungen mit hoher Streuintensität wurde über 3 Intervalle à 15 min, später über 5 und 6 Intervalle gemittelt. Die erhaltenen Werte der Proportionalitätskonstanten wurden ebenfalls normiert und gegenüber der Füllzeit aufgetragen (siehe Abbildung 4.22). Die Werte der normierten Vorfaktoren der Modellfunktion passen

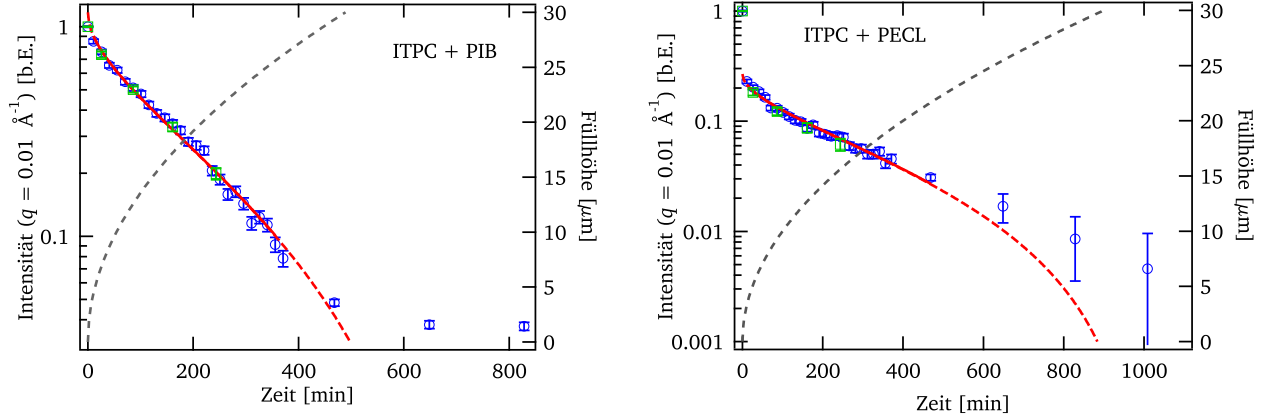


Abbildung 4.22: Auftragung der normierten Streuintensität bei $q^* = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ gegenüber der Füllzeit (blaue Kreise, linke Achse) und des normierten Vorfaktors der Modellfunktion (grüne Quadrate, linke Achse) für die Füllung von PIB in ITPC (links) und PECL in ITPC (rechts). Dargestellt ist auch ein Fit der Modellfunktion für die Zeitabhängigkeit der Streuintensität basierend auf der Lucas-Washburn-Glg. (rote Linie). Die graue, gestrichelte Linie (rechte Achse) zeigt die zeitabhängige Füllhöhe an, die mit Hilfe des aus dem Fit gewonnen Füllparameters a errechnet wurde. Die Modellfunktion beschreibt den gesamten Füllprozess bis zur kompletten Füllung der Nanoporen ($30 \text{ }\mu\text{m}$) exzellent. Die Abweichung am Anfang im Falle der Füllung mit PECL wird im Text diskutiert.

exzellent zu den Werten bei festem Streuvektorbetrag. An den zeitlichen Verlauf der Füllintensität wurde die Modellfunktion basierend auf der Lucas-Washburn-Gleichung

$$\langle I(\vec{q}, t) \rangle = C(\vec{q}) \left(L_0 \cdot \rho_{\text{Matrix}} - \sqrt{at} \rho_{\text{Schmelze}} \right)^2 \quad (2.28)$$

S.16 angefitet. Die Parameterwerte für die Probendicke mit $L_0 = 30 \mu\text{m}$ und die Elektronendichten wurden nach Tabelle 3.2, S.30 fest vorgegeben. Die Werte für den Vorfaktor $C(q^*)$ und für den Füllparameter a wurden variiert. Wie Abbildung 4.22 zeigt, lässt sich der Kurvenverlauf sehr gut mit diesem Modell beschreiben. Lediglich am Anfang des Füllprozesses im Falle der Füllung mit PECL gibt es eine deutliche Abweichung in Form eines Intensitätsabfalls. Dafür kann es verschiedene Ursachen geben. Das Polymer-Bulkmaterial auf der Folienoberfläche absorbiert einen Teil der Primärstrahlintensität. Um eine komplette Benetzung der ITPC-Folie zu gewährleisten muss eine ausreichende Menge des Polymers auf der Oberfläche verteilt werden. Die Menge kann für verschiedene Experimente unterschiedlich ausfallen. Im Falle der Füllung mit PECL muss das Polymer auf der ITPC-Oberfläche aufgeschmolzen werden, wobei durch leichtes Reiben eine erste, geringe Füllung induziert werden könnte. Ein weiterer Effekt, der zu einem unerwartet starken Intensitätsabfall beitragen könnte, ist ein möglicherweise turbulentes Einströmen zu Anfang der Füllung. Ein solcher Effekt und die daraus resultierenden Abweichungen im Anfangsverlauf sind bekannt [63].

Die experimentell bestimmten Werte der Füllparameter der beispielhaft dargestellten in-situ SAXS-Messungen und die daraus berechneten Füllzeiten sind in Tabelle 4.4 zusammen mit den theoretisch berechneten Werten dargestellt. Mit Hilfe der exzellenten Beschreibung der zeitabhängigen Streuintensität wird die qualitative Beobachtung der Intensitätsabnahme der Streukurven und die damit verbundene starke Abweichung der Füllzeit quantifiziert. Trotz der Unsicherheiten der theoretischen und experimentellen Werte, die sich aufgrund der Abhängigkeit mehrerer unsicherer Größen ergibt, zeigt sich eine Abweichung im Falle der Füllung mit PECL um einen Faktor von ca. 1300 und im Falle der Füllung mit PIB um einen Faktor von ca. 3600. In Abbildung 4.22 ist ebenfalls der zeitliche Verlauf der Füllhöhe (graue, gestrichelte Linie; rechte Achse) dargestellt. Dieser wurde

	$\langle R \rangle$ [nm]	a_{theo} [$\mu\text{m}^2/\text{min}$]	τ_{theo} [min]	a_{Exp} [$\mu\text{m}^2/\text{min}$]	τ_{Exp} [min]
PIB	23.1 ± 0.1	$(6.4 \pm 1) \cdot 10^3$	0.14 ± 0.03	1.8 ± 0.5	500 ± 154
PECL	33.2 ± 0.1	$(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^3$	0.7 ± 0.2	1.0 ± 0.25	900 ± 255

Tabelle 4.4: Übersicht der theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Parameterwerte für den Füllprozess von PIB und PECL in ITPC mit Hilfe der Werte für die Materialkonstanten (Tabelle 3.2, S.30) nach den Gleichungen aus Kapitel 2.2, S.15. Trotz der großen Unsicherheiten weichen die experimentell bestimmten Werte um Größenordnungen von den theoretisch erwarteten Werten ab.

mit Hilfe der aus dem Fitprozess erhaltenen Werte des Füllparameters a nach $l(t) = \sqrt{at}$ errechnet. Durch den direkten Vergleich der Zeitabhängigkeit der Füllhöhe und der Streuintensität zeigt sich, dass die Poren vom Anfang bis zur vollständigen Füllung sehr gut durch das Modell basierend auf der Lucas-Washburn-Gleichung beschrieben werden. Die Modellfunktion für die gestreute Intensität weicht erst für Füllhöhen im Bereich von $30 \mu\text{m}$ von den Messdaten ab. Dort sind die Nanoporen komplett gefüllt und dies wird vom Modell nicht mehr berücksichtigt.

Durch die Normierung auf die Streuintensität der leeren Poren kann auf einfache Weise anhand von Abbildung 4.22 (links) die verbleibende Streuintensität der Füllung mit PIB mit dem theoretischen Wert des Elektronendichtekontrastes verglichen werden. Das Quadrat des Verhältnisses der Elektronendichtekontraste nach Tabelle 3.2, S.30 ergibt $(\rho_{e,\text{PC}} - \rho_{e,\text{PIB}})^2 / \rho_{e,\text{PC}}^2 = 0.032 \pm 0.015 \text{ e/nm}^3$. Die normierte, gestreute Intensität der PIB gefüllten Poren nimmt einen Wert von $I_{\text{norm.,PIB}}(q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}) = 0.038 \pm 0.002$ an. Die Unsicherheit für den theoretischen Wert ist aufgrund der Unsicherheit der Elektronendichte des PC recht hoch. Die verbleibende, gestreute Intensität stimmt recht gut mit dem theoretischen Wert überein.

Eine genauere Betrachtung der geringen Verschiebung der Positionen der Oszillationsmaxima beider Streukurven kann mit Hilfe der Modellfunktion der Streuintensität an zylindrischen Poren erfolgen (siehe Abbildung 4.21, S.63). Dies wird durch einen Fit mit Variation des mittleren Porenradius ermöglicht, der die Position dieser Maxima bestimmt. In Abbildung 4.23 ist der zeitliche Verlauf der mittleren Porenradien für die Füllprozesse mit PIB (linke Achse) und mit PECL (rechte Achse) dargestellt. Es zeigt sich, dass im Falle der Fül-

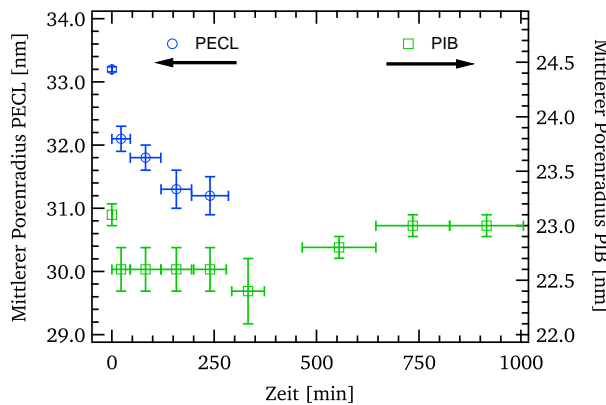


Abbildung 4.23: Änderung des mittleren Porenradius im Verlauf des Füllprozesses für die Füllung mit PIB (rechte Achse) und mit PECL (linke Achse). Die Pfeile verdeutlichen die Zugehörigkeit der Messpunkte zu den Achsen. In beiden Fällen ist eine Verkleinerung des mittleren Porenradius ab kurzen Zeiten zu sehen. Im Falle der Füllung mit PECL nimmt der mittlere Porenradius stetig ab, bis dies mit einer Anpassung der Modellfunktion nicht mehr ermittelt werden kann. Im Falle der Füllung mit PIB sinkt der mittlere Porenradius ab dem ersten Messpunkt und bleibt bis zur vollständigen Füllung konstant. Dann nimmt er wieder den ursprünglichen Wert an.

lung mit PIB der mittlere Radius vom Wert im leeren Zustand $\langle R(0 \text{ min}) \rangle_{\text{PIB}} = 23.1 \pm 0.1 \text{ nm}$ schon für die erste Messung nach 15 min auf $\langle R(15 \text{ min}) \rangle_{\text{PIB}} = 22.6 \pm 0.2$ fällt und diesen Wert für alle Zeiten bis zur vollständigen Füllung beibehält. Erst im gefüllten Zustand findet sich erwartungsgemäß der ursprüngliche Radius

$\langle R \rangle_{\text{gefüllt, PIB}} = 23.0 \pm 0.1$ nm wieder. Im Falle der Füllung mit PECL hingegen sinkt der mittlere Porenradius vom Wert im leeren Zustand $\langle R(0 \text{ min}) \rangle_{\text{PECL}} = 33.2 \pm 0.1$ nm stetig während des fortlaufenden Füllprozesses bis auf $\langle R(240 \text{ min}) \rangle_{\text{PECL}} = 31.2 \pm 0.3$ nm. Da der Kontrast im Falle der Füllung mit PECL immer weiter sinkt, lassen sich ab dieser Füllzeit keine sicheren Fits an die Messdaten mehr durchführen.

Aus beiden Analysen geht deutlich hervor, dass auf einer sehr viel kleineren Zeitskala als jener der kompletten Meniskusfüllung eine erste schnelle Oberflächenbenetzung der Porenoberflächen stattfindet. Im Falle der Füllung mit PIB ist dieser Prozess schon nach höchstens 15 min beendet, wohingegen im Falle der Füllung mit PECL die Oberfläche im weiteren Verlauf stetig weiter benetzt wird. Das unterschiedliche Verhalten der Oberflächenbenetzung hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der Schichtdicke könnte durch die verschiedene Polarität beider Polymere erklärt werden. Für den ersten Benetzungsprozess stellt das geätzte PC, dessen Grenzflächenenergie die Schmelze minimieren kann, die Oberfläche dar. Im weiteren Verlauf stellt nicht mehr das freigeätzte PC sondern das eigene Polymer die Oberfläche dar. Im Falle des hydrophoben PIB liefern die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen keine Bestrebung für eine weitere Benetzung. Aufgrund der höheren Polarität des PECL ist dagegen die intermolekulare Wechselwirkung größer und kann dadurch zu einem maßgeblichen Energiegewinn als Folge einer Benetzung führen.

Weitere Messungen dieser Probensysteme zum Test der Reproduzierbarkeit zeigen die gleiche dramatische Abweichung von den theoretisch erwarteten Zeiten. Als zusätzliche Variation wurden mehrere Messungen bei verschiedenen Porenradien durchgeführt. Nach der Lucas-Washburn-Gleichung wird eine lineare Abhängigkeit des Füllparameters $a = \sigma \cos \phi_c R / 2\eta$ vom Porenradius erwartet. Für die Füllexperimente wurden sowohl frisch geätzte als auch wochenlang gelagerte ITPC-Proben verwendet. Es konnte kein Unterschied im Füllverhalten beobachtet werden. In allen Experimenten konnte der zeitabhängige Verlauf der gestreuten Intensität mit der Modellfunktion qualitativ sehr gut beschrieben werden. Abbildung 4.24 zeigt eine Übersicht der Füllexperimente in Form der Darstellung der experimentell bestimmten Füllparameter gegenüber den Porenradien. Es zeigt

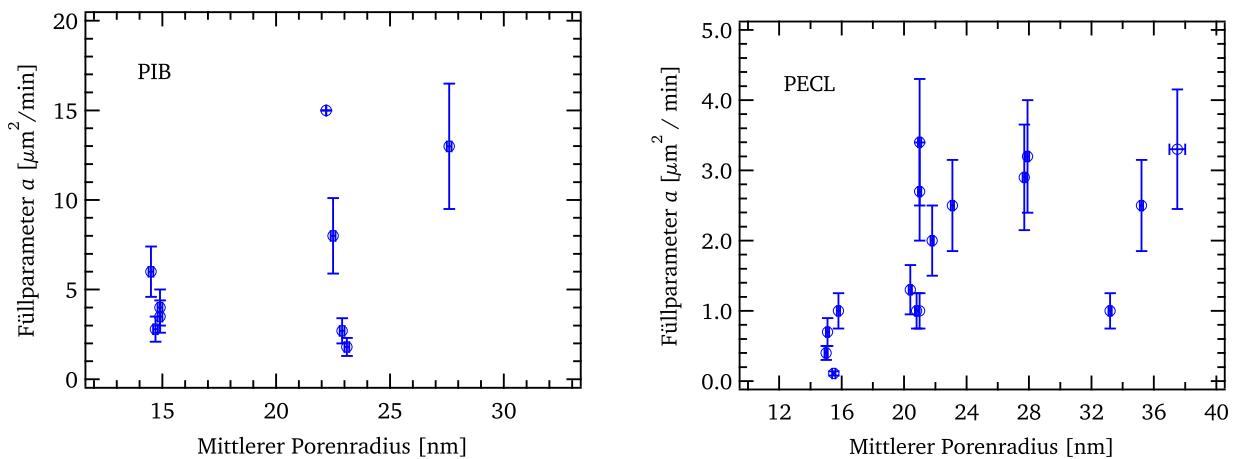


Abbildung 4.24: Übersicht der Ergebnisse der Füllexperimente von PIB (links) und PECL (rechts) in ITPC in Form einer Darstellung der ermittelten Füllparameterwerte gegenüber den mittleren Porenradien. Die Größenordnung der Füllparameterwerte ist für alle dargestellten Messungen reproduzierbar und weicht damit stets dramatisch vom theoretisch erwarteten Wert ab. Es ist keine deutliche lineare Abhängigkeit des Füllparameters vom mittleren Porenradius zu erkennen.

sich, dass die signifikante Abweichung der Füllzeit von 3 Größenordnungen für alle dargestellten Messungen in Abbildung 4.24 reproduzierbar ist. Es ist aber keine deutliche lineare Radienabhängigkeit zu erkennen (siehe Definition von a).

Die Unabhängigkeit des Effektes der geometrischen Einschränkung vom Porenradius wird auch in [14], [29] in einem vergleichbaren Porenradiusbereich festgestellt. Dort werden allerdings Polymersegment-Relaxationsprozesse

mittels NMR untersucht. Es wird berichtet, dass die Relaxationszeit unverschlaufter Polymerketten durch den Übergang von der Rouse-Dynamik zur Reptation im Grenzfall kleiner Frequenzen um etwa 2 Größenordnungen abnimmt, die Bewegungsprozesse demzufolge schneller werden (Korsett-Effekt). Für verschlaufte Polymerketten beträgt die Abnahme der Spin-Gitter-Relaxationszeit durch die Einschränkung nur noch eine Größenordnung. Eine ausführlichere Einordnung der Ergebnisse dieser Füllexperimente bezüglich der Literatur findet sich am Ende dieses Abschnitts. Auch wenn es sich in den Experimenten um unterschiedliche physikalische Hintergründe handelt und die Verbindung zwischen der Polymerdynamik und der Füllkinetik noch geknüpft werden muss, so wurden auch erste Experimente mit einem hochmolekularem PIB durchgeführt. Dabei soll festgestellt werden, wie sich die Füllgeschwindigkeit in diesem Falle ergibt. Das dafür verwendete PIB hat ein Molekulargewicht von $M = 73.000 \text{ g/mol}$ weit oberhalb der kritischen Verschlaufungsmolmasse $M_{c,PIB} = 7100$ [34]. Diese Füllexperimente wurden aufgrund der wesentlich höheren Viskosität bei $T = 116 \text{ °C}$ durchgeführt. Für dieses Molekulargewicht ergibt sich der berechnete Wert des Füllparameters zu $a_{\text{theo}} = 0.5 \pm 0.13 \text{ } \mu\text{m}^2/\text{min}$ und die berechnete Füllzeit zu $\tau_{\text{theo}} = 1800 \pm 450 \text{ min}$, für die in Abbildung 4.25 dargestellten Porenradien. Die Viskositäten wurden mit Hilfe der Angaben aus [16] bestimmt. Würde auch hier eine generelle Verlangsamung der Füllkinetik um ca. 3 Größenordnungen vorliegen, so wäre der Füllprozess mit dieser Probe nicht beobachtbar. Es zeigt sich jedoch, dass sich die Füllgeschwindigkeit wesentlich weniger stark verlangsamt als im Vergleich zu den Experimenten des kurzkettigen PIB. Für den Füllparameter ergibt sich $a_{\text{exp}} = 0.04 \pm 0.03 \text{ } \mu\text{m}^2/\text{min}$ und für die mittlere Fülldauer $\tau_{\text{exp}} = (23 \pm 17) \cdot 10^3 \text{ min}$. Aufgrund der geringen Anzahl an Experimenten ergeben sich die hohen Unsicherheiten der Messwerte. Die Verlangsamung der Füllkinetik tritt hier nur mit einem Faktor ca. $\tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{theo}} = 13$ auf. Vergleicht man dies mit den Ergebnissen des zuvor angesprochenen Korsett-Effekts so sind die Unabhängigkeit der Auswirkung der räumlichen Einschränkung vom Porenradius und die Größenordnung der Auswirkung selbst damit identisch. Dort tritt jedoch im Gegensatz zu den hier vorgestellten Experimenten eine Beschleunigung der Segmentdynamik auf.

Auch bei den Messungen mit dem hochmolekularen PIB ist eine Abnahme des mittleren Porenradius auf einer wesentlich kleineren Zeitskala beobachtbar (siehe Abbildung 4.25). Jedoch ist die Verringerung des mittleren

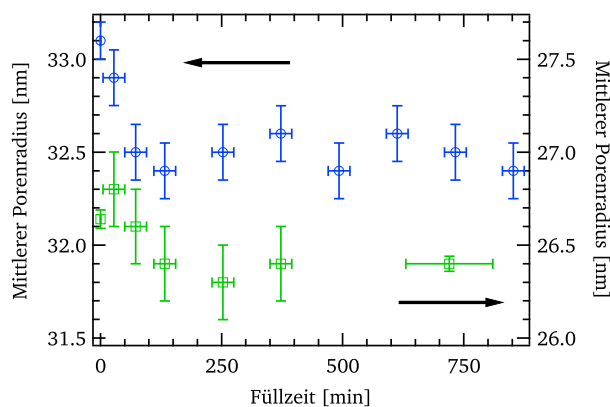


Abbildung 4.25: Änderung des mittleren Porenradius im Verlauf des Füllprozesses für die Füllung mit hochmolekularem PIB in kleinere Poren (rechts Achse) und größere Poren (linke Achse). In beiden Fällen ist, wie für das niedermolekulare PIB, durch die erste schnelle Oberflächenbenetzung eine Verringerung des mittleren Porenradius beobachtbar, die im weiteren Verlauf konstant bleibt. Zudem tritt sie in diesem Fall erst ab späteren Füllzeiten auf. Da der Füllprozess aufgrund der langsameren Geschwindigkeit nicht bis zum Ende beobachtet wurde, ist der finale Anstieg des mittleren Porenradius nicht zu sehen.

Porenradius nicht bereits nach 15 min sondern erst nach ca. $72.5 \pm 22.5 \text{ min}$ abgeschlossen. Da der Füllprozess in Folge der langsameren Geschwindigkeit nicht bis zum Ende beobachtet wurde, ist der finale Anstieg des mittleren Porenradius nicht zu sehen.

Für glasbildende Flüssigkeiten werden in einschränkenden Geometrien Verschiebungen der Glasübergangstemperaturen diskutiert. Eine Übersicht bietet beispielsweise [36]. Daher soll in einer Abschätzung untersucht werden, ob eine damit verbundene Verschiebung der Viskosität aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit die dra-

matische Verlangsamung der Füllgeschwindigkeit erklären könnte. Es wird die Temperatur errechnet, die das PIB besitzen müsste, damit sich die beobachtete Füllgeschwindigkeit aus einer wesentlich niedrigeren Viskosität erklären ließe. Dies kann mit Gleichung 4.1 (siehe Kapitel 4.3, S.39) ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, dass es sich bei der Verlangsamung der Füllkinetik um einen reinen Viskositätseffekt handelt, gilt $a_{\text{theo}}/a_{\text{exp}} = \eta_{\text{exp}}/\eta_{\text{theo}}$. Als Beispiel dient die oben vorgestellte Messung mit dem kurzkettigen PIB. Daraus ergeben sich die Werte $\eta_{\text{theo}} = 2.5 \cdot 6435/1.8 \text{ Pa s}$. Für die Parameter C_1 und C_2 wurden die oben ermittelten Werte und die Werte aus [16] eingesetzt. Mit $T_0 = 321 \text{ K}$ erhält man für die Werte aus [16] die Temperaturverschiebung $\Delta T = T - T_0 = -62 \pm 19 \text{ K}$. Mit Hilfe der abgeschätzten Werte der eigenen Messungen ergibt sich $\Delta T = T - T_0 = -85 \pm 43 \text{ K}$. Das Ergebnis ist so zu interpretieren, dass die beobachteten Geschwindigkeiten mit der Theorie übereinstimmen würden, wenn das Füllexperiment mit PIB nicht bei 48°C sondern bei -14°C bzw. -37°C durchgeführt worden wäre. Leider ist der Fehlerbereich in beiden Fällen zu groß um eine sichere Aussage treffen zu können. Wenn man von den Mittelwerten ausgeht, dann entspricht bereits $\Delta T \approx 62 \text{ K}$ einer sehr großen Veränderung der Glasübergangstemperatur bzw. einer möglicherweise damit verbundenen Verschiebung im temperaturabhängigen Verhalten der Viskosität.

Die Ursache der dramatischen Verlangsamung der Füllkinetik bleibt unverstanden. In der Literatur werden sowohl aus experimenteller als auch von theoretischer Seite abweichendes Verhalten und Übereinstimmung mit der Lucas-Washburn Gleichung berichtet. Dabei werden Füllungen von Wasser, Alkanen und auch Polymerschmelzen in Vycor oder geordneten Siliziumdioxid- oder Aluminiumoxid-Nanoporen untersucht. Im Falle der Füllung von Polymerschmelzen in Silizium und Aluminiumoxid wird in einigen Arbeiten [56], [58], [57] von zwei Prozessen auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen berichtet. Demnach benetzt die Polymerschmelze in einem ersten schnellen Prozess die Porenoberfläche. Danach kann der Meniskus die Pore auf einer wesentlich längeren Zeitskala (Monate bis Jahre! [58]) füllen. Der Zustand der Oberflächenbenetzung könnte aber auch metastabil sein, was zur Herstellung von Polymer-Nanoröhrchen ausgenutzt wird. In [65], [70] werden Homo- und Diblock-Copolymere in nanoporöses Aluminiumoxid gefüllt, wobei die Gültigkeit der Lucas-Washburn Gleichung angenommen wird. Es wird ebenfalls von einer ersten, schnellen Benetzung der Porenoberfläche auf einer Zeitskala von ca. 30 Minuten berichtet. Außerdem wird eine beschleunigte Füllung festgestellt, für den Fall, dass der Gyrationradius größer als der Porenradius [54] ist. Binder und Mitarbeiter führten Molekulardynamik-Simulationen zum Fließverhalten von Flüssigkeiten in Nanoporen durch und diskutierten dabei die klassische Lucas-Washburn-Gleichung [11]. Dabei werden auch andere theoretische Ansätze vorgestellt, die Abweichungen dieser Gesetzmäßigkeit, insbesondere während des Anfangsverlaufs, annehmen. In den Simulationen werden die Flüssigkeit-Wand-Wechselwirkung für einfache (Lennard-Jones) und nicht-newtonsche Flüssigkeiten (z.B. Polymerschmelzen) variiert. Auch hier wird von einer schnellen Benetzung der Porenoberfläche berichtet, die jedoch ebenfalls nach der klassischen \sqrt{t} -Gesetzmäßigkeit abläuft. Auch unter Einbeziehung des dynamischen Kontaktwinkels für nicht-newtonsche Flüssigkeiten, die Scherverdickung oder -verdünnung aufweisen können, werden keine großen Abweichungen davon berichtet [9]. Generell wird die Lucas-Washburn-Gleichung auch aus Sicht neuerer theoretischer Ansätze bestätigt und im Falle von Polymerschmelzen geringfügig mit einer Gleitlänge modifiziert, so wie es Washburn bereits beschrieben hatte [63]. Zudem zeigen theoretische Arbeiten einen großen Einfluss der Flüssigkeit-Wand-Wechselwirkung.

Im Falle der Füllung von Wasser und n-Alkanen in Vycor wird die Lucas-Washburn-Gleichung ebenfalls sowohl quantitativ als auch durch eine \sqrt{t} -Abhängigkeit der Füllhöhe bestätigt [27], [20].

Zum Abschluss der Darstellung der Messergebnisse zu den Füllexperimenten sollte noch auf eine Besonderheit hingewiesen werden. Abgesehen von einigen Vorexperimenten und Messungen an anderen Temperaturen und Probendicken fand bei 3 von 16 Experimenten zum Fließverhalten von PIB in ITPC die Füllung auf einer Zeitskala von unter 15 min statt, was dem Bereich entspricht, den die Theorie vorhersagt. Dies ist jedoch in keinem der 25 Fälle der Füllung mit PECL aufgetreten. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte der Umstand sein, dass in PIB, vermutlich durch die hohe Viskosität, sehr leicht Luftbläschen auch von sehr geringer Größe

eingelagert werden. Bei höheren Temperaturen und unter geringen Drücken, Bedingungen wie sie während des Füllprozesses der SAXS-Messungen herrschen, könnte dies dazu führen, dass durch die Expansion der Luftbläschen Material in die Poren hineingeschleudert und der Füllprozess undefiniert gestört wird. Die Tatsache, dass im Großteil der Experimente die erheblichen Abweichungen vom erwarteten Füllverhalten reproduzierbar nachgewiesen wurden und dieses Verhalten niemals bei PECL beobachtet wurde, führt nach aktueller Sachlage zu dem Schluss, dass die oben vorgestellten Ergebnisse den tatsächlichen physikalischen Sachverhalt richtig widerspiegeln.

Zusammenfassung der Ergebnisse der in-situ SAXS-Messungen zur Untersuchung des Füllprozesses von PIB und PECL in ITPC

Es ist möglich das Fließverhalten von Polymerschmelzen in Nanoporen mit Hilfe von in-situ SAXS-Messungen zu untersuchen. Die Zeitabhängigkeit der gestreuten Intensität kann mit Hilfe einer Modellfunktion basierend auf der Lucas-Washburn-Gleichung qualitativ sehr gut beschrieben werden. Es wird jedoch eine dramatische Verlangsamung der Fließgeschwindigkeit bzw. der mittleren Füllzeit beobachtet, die um ca. 3 Größenordnungen vom theoretisch erwarteten Wert abweicht. Während des Füllprozesses kann eine Oberflächenbenetzung der Nanoporen beobachtet und quantitativ ausgewertet werden, die auf einer sehr viel kürzeren Zeitskala abläuft. Dieser Prozess ist konsistent mit Ergebnissen, die in der Literatur diskutiert werden. Die extreme Abweichung von der klassischen Beschreibung ist jedoch bisher unverstanden, gleichwohl es hierzu in der Literatur Hinweise dazu gibt, dass solche Effekte auch in anderen Systemen auftreten [58]. Vergleicht man in diesem Zusammenhang die Ergebnisse der Füllexperimente in Nanoporen mit jenen des Viskositätsmessungen der Polymere im Mikrokapillar-Viskosimeter, dann muss es auf der Längenskala im Bereich zwischen wenigen Millimetern und einigen zehn Nanometern eine wesentliche Änderung im Fließverhalten geben. Dies könnte beispielsweise in der starken Änderung des Verhältnisses der Oberfläche und des Volumens begründet sein.

Die Ergebnisse von Messungen an hochmolekularen Polymerschmelzen geben Hinweise darauf, dass die Verlangsamung der Füllkinetik dort nicht so dramatisch ausgeprägt ist. Durch die vorgestellten Experimente konnte trotz der starken Verlangsamung der Füllgeschwindigkeit ein definierter Weg gefunden werden, Polymere in nanometergroße Kapillaren zu füllen. Dies ist unerlässlich zur Untersuchung dieser Substanzen innerhalb der räumlichen Einschränkung.

4.8 SAXS-Messungen an PIB-b-PECL gefüllten ITPC-Nanoporen

Im folgenden Abschnitt werden SAXS-Messung vorgestellt, die mit Diblock-Copolymer-gefüllten ITPC-Nanoporen durchgeführt wurden. Ziel ist es, eine mögliche Struktur des Diblock-Copolymeren innerhalb der Nanoporen zu identifizieren und quantitativ zu beschreiben. Dafür werden die Nanoporen auf die gleiche Weise wie mit den Homopolymeren gefüllt. Bei diesem Polymer treten zusätzliche Streubeiträge des auf der Folienoberfläche verbleibenden Bulk-Materials im Streubild auf. Deshalb ist es wichtig, diesen Überschuss zu entfernen, bevor die Messungen an den gefüllten Nanoporen durchgeführt werden können. Da eine Streukurve nicht eindeutig auf eine Elektronendichteverteilung, und damit auf eine strukturelle Anordnung zurückzuführen ist, müssen zuvor physikalisch sinnvolle Strukturmodelle entwickelt werden, die an den Messdaten getestet werden können. Dafür wird eine Anleihe an bisherigen experimentellen Ergebnissen und theoretischen Arbeiten gemacht.

Die Durchführung der Füllung und SAXS-Messung an Diblock-Copolymer-gefüllten Nanoporen verläuft analog zu den Experimenten mit den Homopolymeren, beschrieben in Kapitel 4.7, ab S.62 und bei Temperaturen von $T = 80\text{ °C}$ und $T = 70\text{ °C}$. Es wurden ITPC-Proben mit einer Dicke von $30\text{ }\mu\text{m}$ und $60\text{ }\mu\text{m}$ mit PIB-b-PECL Nr.5 gefüllt. Dabei stellte sich heraus, dass in allen Fällen die Füllgeschwindigkeit in den $60\text{ }\mu\text{m}$ dicken Nanoporen mit dem Diblock-Copolymer der langsamsten Geschwindigkeit der Füllung mit den Homopolymeren entspricht. Deshalb konnte der komplette Füllprozess der Diblock-Copolymer Proben in $60\text{ }\mu\text{m}$ -Folien nicht in-situ verfolgt werden. Aus diesem Grunde wurden ITPC-Proben in einem Trockenschrank bei einem Druck von $p = 40\text{ mbar}$ und einer Temperatur von $T = 120\text{ °C}$ für eine Zeit von 16 Tagen gefüllt. Einige Stunden vor Ende wurde die Temperatur auf 80 °C gesenkt, um Wärmekontraktionsvorgänge ausgleichen zu lassen. Das überschüssige Bulk-Polymer wurde bei einer Temperatur von $T = 80\text{ °C}$ mit einem Spatel und einem fusselfreien Tuch entfernt. Das gesammelte Polymer wurde mit Hilfe einer DSC-Messung hinsichtlich der Temperatur-Langzeitstabilität untersucht (Ergebnis siehe Kapitel 4.1, ab S.32). Die leeren ITPC-Proben wurden vorher und nachher mit Hilfe der SAXS vermessen. Die Auswertung der Daten erfolgte wie oben beschrieben. Dabei wurden einerseits Streuintensitäten entlang des auf dem Detektor vertikal verlaufenden Intensitätsstreifens $\alpha = 90^\circ$ und andererseits auch isotrope Streuintensität in horizontaler Detektorrichtung $\alpha = 150^\circ - 210^\circ$ ausgewertet (siehe Abbildung 4.27, S.73).

Darstellung und Diskussion der SAXS-Messungen an PIB-b-PECL gefüllten ITPC-Nanoporen

In diesem Abschnitt werden zunächst Ergebnisse der in-situ SAXS-Messungen des Füllprozesses des Diblock-Copolymers in ITPC-Nanoporen vorgestellt und diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse der Messungen an gefüllten Poren mit Hilfe einer neu entwickelten Modellfunktion untersucht.

Füllexperimente an ITPC-Proben mit dem Diblock-Copolymer PIB-b-PECL Nr.5 mit einer Dicke von $30\text{ }\mu\text{m}$ ergaben, dass die Streuintensität am Ende des Prozesses nur noch einen sehr geringen Wert aufweist, so dass an diesen Streukurven keine eindeutigen Informationen über mögliche Strukturen innerhalb der Poren erhalten werden konnten. Aus diesem Grunde wurden alle Möglichkeiten zur Erhöhung der Streuintensität eingesetzt. Da die strukturellen Eigenschaften des PIB-b-PECL Nr.5 im freien Volumen Längenskalen im unteren Nanometerbereich aufzeigten (siehe Tabelle 4.2, S.54), wurde angestrebt möglichst kleine Porenradien mit Werten $\lesssim 15\text{ nm}$ zu verwenden. Dies eröffnete die Möglichkeit hohe Porendichten zu verwenden, ohne dass sich die Poren zu stark überlappen. Zudem wurden ITPC-Folien mit einer Dicke von $60\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Dies erhöhte die Streuintensität nochmals. Die höhere Anzahl an Streuern steigert die Streuintensität linear. Die größere Länge der Poren erhöht sie quadratisch (siehe Gleichung 2.6, S.9). In-situ SAXS-Messungen des Füllprozesses mit dem Diblock-Copolymer PIB-b-PECL Nr.5 zeigten jedoch in allen Fällen (auch für größere Porendurchmesser) so niedrige Füllgeschwindigkeiten, wie sie nur in seltenen Fällen der Füllung mit dem PECL-Homopolymer auftraten. Zudem nimmt die mittlere Dauer der Füllzeit mit dem Quadrat der Porenlänge zu (siehe Gleichung 2.25, S.16). Deshalb wurde nur der Anfang des Füllprozesses in-situ beobachtet und der Rest der Füllung in einem Vakuum-Heizschrank unter den oben angegebenen Bedingungen beendet. Mit Hilfe des Füllparameters a konnte die zu erwartende Zeit zur kompletten Füllung abgeschätzt werden. Abbildung 4.26 zeigt beispielhaft Streukurven eines Experimentes zu ausgewählten Zeiten und die zeitliche Abnahme der Streuintensität für den Füllprozess von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5 bei einer Temperatur von $T = 70\text{ °C}$. Die Poren besitzen einen mittleren Radius von $\langle R \rangle = 13.06 \pm 0.5\text{ nm}$. Die fortschreitende Füllung der Poren zeigt sich auch bei dieser Messung durch die Abnahme der Streuintensität mit der Zeit. Es ist die geringfügige Verschiebung der Streukurve zu größeren q -Werten bei einem Vergleich der Messung an den leeren Poren (blaue Kreise) mit der ersten Messung mit

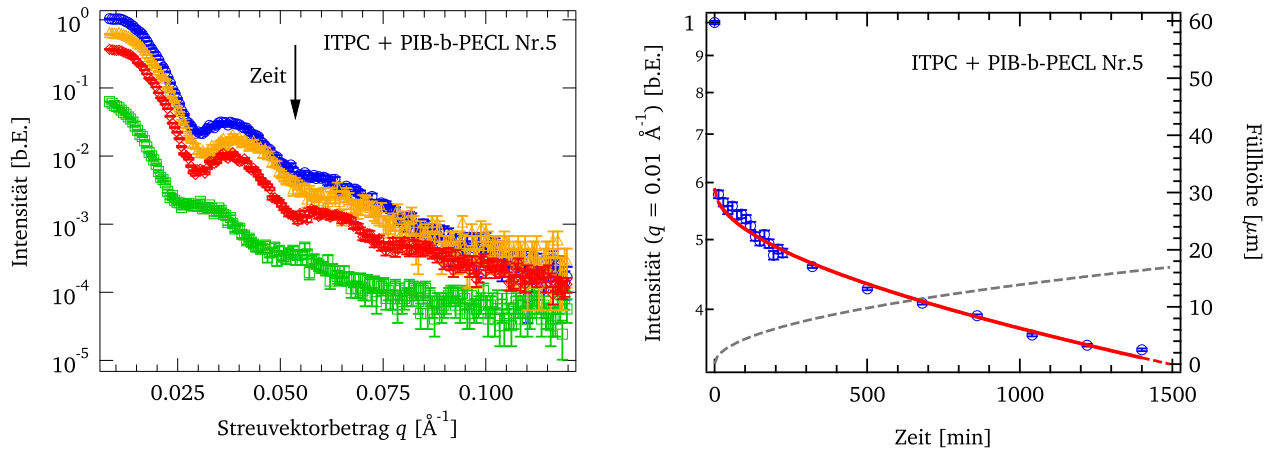


Abbildung 4.26: Streukurven zu ausgewählten Zeiten (links, Zeiten von oben nach unten: $t = 0, 15, 1485$ min und 7 Tage) und zeitabhängige Abnahme der Streuintensität (rechts, blaue Kreise; linke Achse; Füllhöhe: graue gestrichelte Linie; rechte Achse) des Füllprozesses von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5 bei $T = 70$ °C. Die Poren besitzen einen mittleren Porenradius von $\langle R \rangle = 13,06$ nm. Auch bei dieser Füllung ist die anfängliche Verschiebung der Streukurve zu größeren q -Werten zu sehen, die sich für größere Zeiten zu viel kleineren q -Werten ändert. Die Abnahme der Streuintensität lässt sich trotz geringer Abweichungen mit dem Modell basierend auf der Lucas-Washburn-Gleichung beschreiben. Die Geschwindigkeit ist sehr langsam, so dass nach ca. 25 h erst ein Drittel der Poren gefüllt sind.

PIB-b-PECL nach 15 min (orangene Dreiecke) zu beobachten, die mit einer ersten schnellen Oberflächenbenetzung erklärt werden kann. Mit fortschreitender Zeit verschiebt sich die Streukurve jedoch wieder zu kleineren q -Werten, obwohl erst etwa ein Drittel der Poren gefüllt sind. Dies ist entgegen dem Verhalten der Füllung mit PIB oder PECL. Bei der Füllung mit PECL nahm die Verschiebung zu größeren q -Werten stetig zu und bleibt im Falle der Füllung mit PIB konstant bis zum Ende. Die neu auftretende Verschiebung zu kleineren q -Werten kann nur damit erklärt werden, dass es zusätzliche Streubeiträge des bereits gefüllten Anteils der Poren gibt, die in der Interferenz ein Streubild derart erzeugen, dass eine Verschiebung zu kleineren q -Werten beobachtet wird. Dass zusätzliche Streubeiträge beobachtet werden ist auch deshalb bemerkenswert, da die Füllung bei einer Temperatur von $T = 70$ °C und damit ca. 30 K über der Mikrophasenseparation stattfindet.

Aufgrund der sehr langsamen Füllgeschwindigkeit wurde die in-situ Messung nach ca. 25 h abgebrochen und die Füllung in einem Vakuum-Heizschrank bei einer Temperatur von $T = 100$ °C fortgesetzt. Die unterste Kurve (grüne Quadrate) resultiert aus einer Messung am Ende des Füllprozesses, der in einem Vakuum-Heizschrank abgeschlossen wurde. Diese Streukurve unterscheidet sich auch hinsichtlich der Form deutlich von den Streukurven zuvor.

Wie in Abbildung 4.26 (rechts) zu sehen ist, wurden die Daten der in-situ SAXS-Messung mit Hilfe eines Fits der im zuvor beschriebenen Abschnitt vorgestellten Modellfunktion an die Messdaten ausgewertet. Dadurch konnte der Füllparameter zu $a = 0,192 \pm 0,005$ µm²/min bestimmt werden. Ähnlich niedrige Werte für den Füllparameter wurden im Falle der Füllung mit PECL bereits gemessen (Abbildung 4.24, S.66). Die Abnahme der Streuintensität mit der Zeit wird vom Modell gut beschrieben. Es gibt aber geringe systematische Abweichungen im Bereich um $t \approx 100$ min. Für kleinere Zeiten liegt das Modell unter den Messdaten. Für größere Zeiten passt das Modell besser, wobei eine Tendenz zu erkennen ist, dass das Modell etwas über den Messdaten liegt. Diese Abweichungen können durch die Verschiebung der Streukurven zu zunächst größeren dann zu kleineren q -Werten erklärt werden. Da für die Erfassung der Intensität der Wert an dem festen Streuvektorbetrag von $q^* = 0,01$ Å⁻¹ verwendet wird, steigen die Intensitätswerte zu Anfang des Füllprozesses etwas stärker an, als es das Modell nach Lucas-Washburn vorhersagt. Dies liegt an der Verschiebung zu größeren q -Werten, die ab

einer Füllzeit von ca. 100 min wieder zu kleineren q -Werten läuft. Da die Abweichungen nur minimal sind und anhand dieser Auswertung nur eine Abschätzung für die ungefähre Füllzeit erfolgt wird der Effekt nicht weiter korrigiert. Diese Korrektur ist auch deshalb nicht einfach, da die anschließende Verschiebung zu kleineren q -Werten auf den ersten Einfluss einer Struktur des Polymers in den Poren hindeutet. Nur unter genauer Kenntnis dieser Struktur und des entsprechenden Formfaktors kann das Modell für die zeitabhängige Streuintensität adäquat modifiziert werden. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich daraus, dass die unbekannte zeitliche Bildung der Struktur berücksichtigt werden müsste.

Nach 7 Tagen Füllzeit im Vakuum-Heizschrank wurde das überschüssige Polymer entfernt und eine Messung bei einer Temperatur von $T = 80\text{ °C}$ durchgeführt. Die Probe wurde zwischen der Füllung und der Messung stets auf einer Temperatur von ca. $T \approx 80\text{ °C}$ gehalten, um eine Kristallisation des Polymers zu verhindern. Die Streukurve der Messung nach der Füllung im Heizschrank unterscheidet sich deutlich von den Streukurven zuvor. Die Position der Intensitätsmaxima und -minima hat sich stark zu kleineren q -Werten verschoben. Anschließend an die Messung bei $T = 80\text{ °C}$ wurde eine Messung bei $T = 25\text{ °C}$ mit einer Wartezeit von ca. 5 h durchgeführt. Diese Streukurve ist mit jener der Messung bei $T = 80\text{ °C}$ identisch und wird weiter unten in Abbildung 4.29, S.75 dargestellt.

Im Folgenden soll die Streukurve der Messung bei $T = 80\text{ °C}$ auf Hinweise für Streubeiträge aus einer möglichen Struktur des Diblock-Copolymeren untersucht werden. Dabei liefern theoretische Arbeiten [67] und bisherige experimentelle Ergebnisse [65] Ansätze für Modelle zur Beschreibung möglicher Strukturen von Diblock-Copolymeren in zylindrischen Poren. Aufgrund der Literatur und der Messergebnisse im Volumen der ungestörten Probe werden zwei strukturelle Anordnungen des Diblock-Copolymeren in den Poren als am meisten wahrscheinlich angenommen. Im Volumen bilden sich bei PIB-b-PECL Nr.5 Kugeln der PECL-Minoritätsphase in einer PIB-Matrix, die auf einem bcc-Gitter angeordnet sind. Deshalb soll die Intensität nach Beiträgen der Streuung an Kugeln untersucht werden. In der zylindrischen Pore gibt es nicht die Möglichkeit zur Anordnung auf einem dreidimensionalen Gitter. Strukturelle Beiträge können sich nur eindimensional entlang der Zylinderachse ausbilden. Alternativ könnten sich Kugeln derart ausbilden, dass ihre Anordnung keiner festen Struktur folgt, sondern dass diese sich statistisch verteilt in den Poren ausbilden. Eine weitere mögliche Struktur wäre eine Änderung der Kugelform als Folge der räumlichen Einschränkung. Dabei zwingt die zylindrische Nanopore das Polymer zur Ausbildung einer zylindersymmetrischen Geometrie. Dies könnte zu einem Zylinder in der Pore mit Schalen aus sich abwechselnden PECL- bzw. PIB-Phasen, analog der Jahresringe in einem Baumstamm, führen.

Unregelmäßig verteilte Kugeln einer PECL-Phase in der PIB-Matrix oder eine wenig gut geordnete Struktur dieser Kugeln würde einen isotrop streuenden Beitrag auf dem 2D-Detektor liefern. Abbildung 4.27 zeigt die Intensität in horizontaler Richtung $150^\circ < \alpha < 210^\circ$. In diesem Detektorbereich ist jedoch kein Beitrag der Streuung von Kugeln einer PECL-Phase zu erkennen. Der Intensitätsanstieg bei kleinen Streuvektorbeträgen resultiert aus der Streuung an Unebenheiten der Folie auf großen Längenskalen. Dieser ist auch bei der Streuung an der unbehandelten PC-Folie beobachtbar. Betrachtet man das Detektorbild, so ist lediglich eine Intensität entlang der vertikalen Detektorrichtung beobachtbar. Die daraus resultierende Intensitätskurve (Abbildung 4.26, links) kann keinerlei strukturelle Informationen einer eindimensionalen Anordnung von Kugeln entlang der Zylinderachse zeigen. Denn durch die kovalente Bindung der Blöcke ist es dem Polymer nicht möglich, größere Abstände als jene zwischen dem Doppelten der Blöcke auszubilden. Dies ist mit der beobachteten Intensität der Streukurve unvereinbar. Aufgrund der hohen Intensität im Bereich kleiner q -Werte, kann die Streukurve nur mit Hilfe eines reinen Formfaktor-Beitrages beschrieben werden. Es ist jedoch nicht möglich die Streukurve mit der Intensität eines einfachen Zylinderformfaktors oder Kugelformfaktors zufriedenstellend zu beschreiben. Deshalb wurde eine Modellfunktion entwickelt, die ein Multischalen-Zylinder-System beschreiben kann (siehe Anhang A.3).

In diesem Modell kann durch Angabe der Elektronendichten die Anzahl der Schalen zwischen 0 und 4 variiert

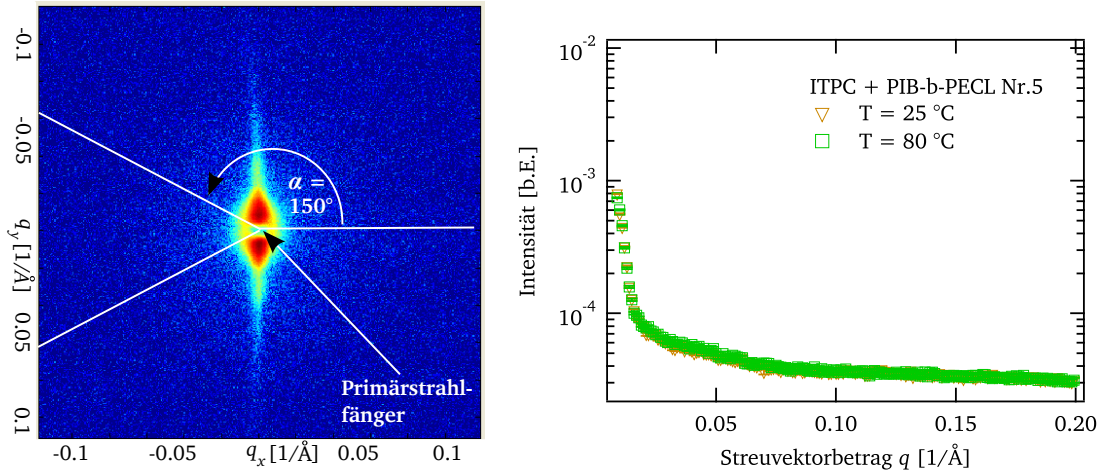


Abbildung 4.27: 2D-Detektorbild (links) und Streukurven (rechts) der ITPC-Probe gefüllt mit PIB-b-PECL Nr.5, die senkrecht zu dem Streubeitrag der zylindrischen Pore in horizontaler Detektorrichtung $150^\circ < \alpha < 210^\circ$ ausgewertet wurden.

werden. Es kann ein beliebig gewählter Radius polydispers gewählt werden. Durch die Kombination der Zeitabhängigkeit basierend auf der Lucas-Washburn-Gleichung und dem Formfaktor für einen Multischalenzylinder kann eine Streukurve zu beliebiger Zeit während des Füllprozesses beschrieben werden, sofern sich während dessen Verlauf die Struktur des Polymers in den Nanoporen nicht verändert. Die vielen freien Parameter müssen durch sinnvolle physikalische Annahmen, unter Kenntnis des Probensystems, eingeschränkt werden. Für die vorliegende Probe wird dies mit Hilfe der schematischen Zeichnung in Abbildung 4.28 motiviert. Es ist das Elektronendichteprofil des entwickelten Modells eines Multischalen-Zylinders für das Beispiel eines Zylinders mit Kern, 2 Schalen und mit der Matrix dargestellt (links). An der Porenoberfläche wurde beispielhaft eine niedrigere Elektronendichte angenommen, da bei den Kontaktwinkelmessungen das PIB eine höhere Affinität zu dem geätzten PC gezeigt hat als das PECL. Würde das Diblock-Copolymer durch die Auswirkung der räumlichen Einschränkung in den Nanoporen Mikrophasenseparation zeigen, könnte, ausgehend von der Porenoberfläche nach innen, eine Schale mit höherer Elektronendichte zweier PECL-Blöcke folgen und im Zylinderkern wären wieder zwei PIB-Blöcke anzufinden. Dies ist eine mögliche Situation, die anhand einer Abschätzung der Längenskalen aus Abschnitt 4.5 motiviert wird (siehe Tabelle 4.2, S.54). Für das dargestellte Experiment weisen die Nanoporen einen mittleren Radius von $\langle R \rangle = 13.06 \pm 0.5$ nm auf. Der mittlere Abstand benachbarter PECL-Kugeln beträgt $a_{NN} = 11.2 \pm 0.15$ nm, woraus sich ein Verhältnis von $2\langle R \rangle / a_{NN} \approx 2.3$ ergibt. Damit könnte sich das exemplarische Elektronendichteprofil ergeben.

Abbildung 4.29 zeigt die Streukurven aus Abbildung 4.26 (links) mit einem Fit des Modells der Streuung an einer zylindrischen Pore für die oberen drei Streukurven und mit einem Fit des Multischalenzylinder-Modells an die unterste Kurve. Vergleicht man das Modell mit der Streukurve nach 1485 min (rote Rauten) wird deutlich, dass es Abweichungen des Modells der Streuung an einem Zylinder von den Messdaten gibt. Das zweite Oszillationsmaximum wird nicht gut beschrieben und ist bei den Messdaten stärker ausgeprägt, als es das Modell beschreiben kann. Die Schärfe der zweiten Oszillation ist mit der Schärfe der ersten Oszillation gekoppelt, so dass die Messdaten an einem dieser Intensitätsmaxima Abweichungen zeigen müssen. Diese Diskrepanz ist in ausgeprägterer Form der Grund, weshalb in der untersten Streukurve keine Beschreibung mit diesem einfachen Zylindermodell gelingt. Im Gegensatz dazu beschreibt das Multischalen-Modell die Messdaten der untersten Streukurve exzellent. Die Messung dieser Probe an der niedrigeren Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ zeigt keinerlei Veränderung des Kurvenverlaufs im Vergleich zur Messung bei $T = 80^\circ\text{C}$. Hierfür gibt es zwei mögliche Ursachen. Entweder benötigt eine Änderung der Struktur des Diblock-Copolymers mehr Zeit, als die in diesem Versuch verwendeten 5 Stunden Temperierzeit, oder es liegt bereits eine stabile strukturelle Anordnung vor.

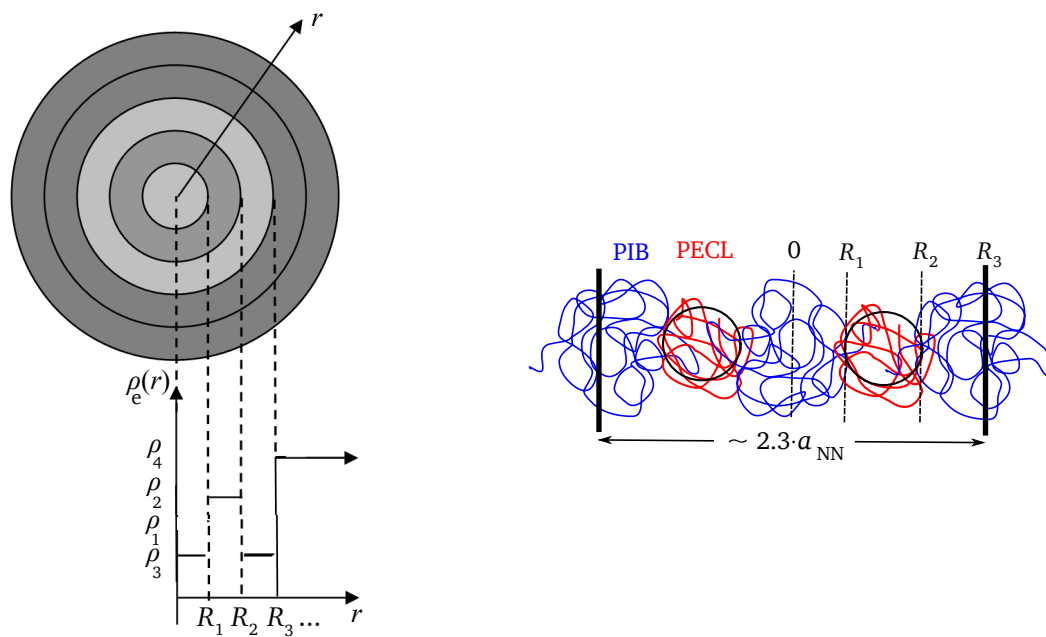


Abbildung 4.28: Elektronendichteprofil eines Multischalen-Zylindermodells (links) und schematische Zeichnung der Längenskalen des Diblock-Copolymers Nr.5 in Bezug auf den Durchmesser einer zylindrischen Pore, der ITPC-Probe, deren Messung beispielhaft diskutiert wird (rechts). Das dargestellte Elektronendichteprofil ist beispielhaft für einen Zylinder mit Kern, 2 Schalen und der Matrix. Die schematische Zeichnung nimmt Bezug auf die in den vorangegangenen Abschnitten bestimmten Längenskalen der Gyrationenradien der PIB- und PECL-Blöcke und auf den Abstand benachbarter Kugeln a_{NN} . Die Nanopore hat diesbezüglich einen Durchmesser des 2.3-fachen von a_{NN} . Rote Knäuel symbolisieren PECL-Blöcke. Blaue Knäuel stehen für PIB-Blöcke. Dabei mischen sich jeweils zwei Blöcke benachbarter, fremder Ketten. Die schwarzen Kreise symbolisieren die PECL-Kugeln.

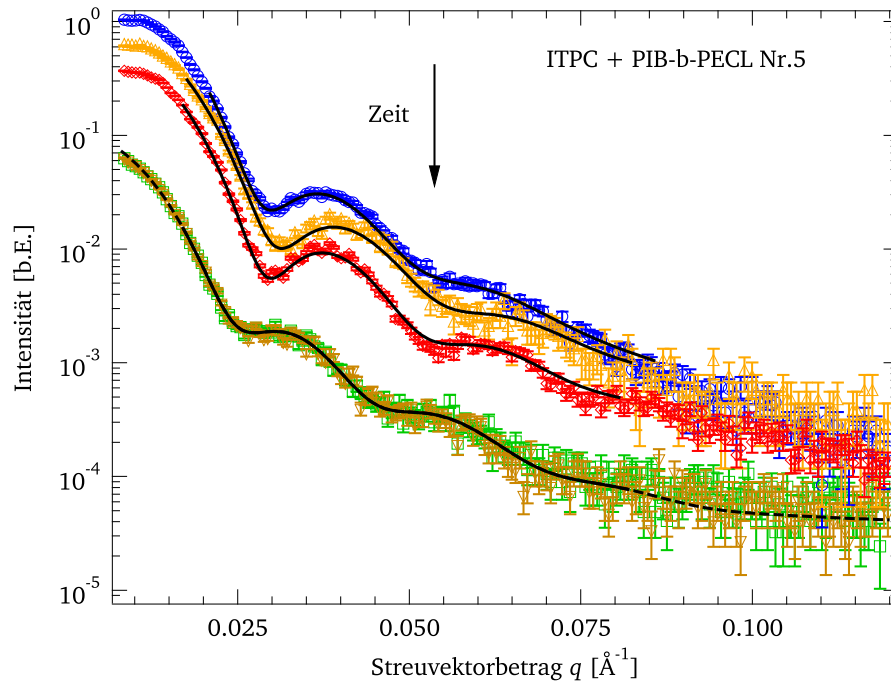


Abbildung 4.29: Streukurven der Füllung von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5 bei $T = 70\text{ °C}$ (Zeiten von oben nach unten: $t = 0, 15, 1485\text{ min}$ und 7 Tage). Die untersten beiden Streukurven wurden bei $T = 80\text{ °C}$ und $T = 25\text{ °C}$ (braune Dreiecke) gemessen. Die schwarzen Linien sind Darstellungen der im Text beschriebenen Modellfunktionen.

Deren geringe Änderung mit der Temperatur ist nicht mehr durch die entsprechende geringe Änderung der Elektronendichteverteilung mit Hilfe der SAXS beobachtbar.

Für den Fit des Multischalen-Modells an die unterste Streukurve bei $T = 80\text{ °C}$ wurden folgende Werte fest vorgegeben:

- Füllparameter $a = 0.192\text{ }\mu\text{m}^2/\text{min}$
- Untergrund $I_U = 4 \cdot 10^{-5}\text{ [b.E.]}$
- Füllzeit $\tau = L_0^2/a = 60^2\text{ }\mu\text{m}^2 / 0.192\text{ }\mu\text{m}^2/\text{min} = 18750\text{ min}$: komplette Füllung
- dritter Radius $\langle R_3 \rangle = 13.06\text{ nm}$
- Probendicke $L_0 = 60\text{ }\mu\text{m}$

Die Elektronendichten für alle Bereiche größer als drei Radien wurden auf den Wert der PC-Matrix mit $\rho_e = 380\text{ e/nm}^3$ fixiert, so dass ein Kern und zwei Schalen zur Variation angeboten wurden. Der Wert des dritten Radius wurde auf dem der leeren Poren fest vorgegeben und polydispers modelliert.

Es wurden folgende Parameter variiert:

- Polydispersität des dritten Radius $\sigma_{R,3}$
- Rauheit D
- erster und zweiter Radius R_1, R_2
- Elektronendichten des Kerns und der beiden Schalen $\rho_{e,1}, \rho_{e,2}, \rho_{e,3}$
- Proportionalitätskonstante k

Die Proportionalitätskonstante konnte nicht komplett durch den Wert des Fits an den leeren Poren fixiert werden, da die Werte der Elektronendichten und der Probendicke nur im Rahmen der oben angegebenen Unsicherheiten bekannt sind, und diese mit dem Wert der Proportionalitätskonstanten korrelieren. Tabelle 4.5 fasst die Ergebnisse der variierten Parameterwerte zusammen. Die Proportionalitätskonstante entspricht in etwa dem

leere Poren	gefüllte Poren	
$\langle R \rangle = 13.06 \text{ [nm]}$	$R_1 = \text{beliebig}$	$\rho_{e,1} = 327 \left[\frac{\text{e}}{\text{nm}^3} \right]$
	$R_2 = 10 \text{ [nm]}$	$\rho_{e,2} = 329 \left[\frac{\text{e}}{\text{nm}^3} \right]$
	$\langle R_3 \rangle = 13.06 \text{ [nm]}$	$\rho_{e,3} = 303 \left[\frac{\text{e}}{\text{nm}^3} \right]$
		$\rho_{e,4} = 380 \left[\frac{\text{e}}{\text{nm}^3} \right]$
$\sigma_R = 13.0 \%$	$\sigma_R = 17.9 \%$	
$D = 1.0 \text{ [nm]}$	$D = 1.6 \text{ [nm]}$	
$k = 1.71 \cdot 10^{-18} \text{ [b.E.]}$	$k = 2.48 \cdot 10^{-18} \text{ [b.E.]}$	

Tabelle 4.5: Übersicht der Parameterwerte des Streumodells zur Beschreibung der Füllung von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5. Durch den Fit ergibt sich im Kern und in der ersten Schale die gleiche Elektronendichte. Damit zeigt das Fitergebnis effektiv nur einen Kern mit einer Schale an.

Wert der leeren Poren, liegt aber ein wenig darüber. Der geringfügig höhere Wert könnte darin begründet sein, dass die Poren am Ende nicht vollständig gefüllt werden, da die Füllung beendet ist, wenn der Meniskus das Porenende erreicht hat. Je größer der Kontaktwinkel ist, desto größer ist auch das letzte, ungefüllte Porenende, das eine höhere Streuintensität erzeugt.

Das Niveau der Streuintensität wird durch die Vorgabe der Werte des Füllparameters und der Füllzeit gut beschrieben. Da die Füllzeit mit dem Wert der vorgegeben wurde, der einer kompletten Füllung entspricht, kann deshalb auf eine vollständige Füllung geschlossen werden. Das Fitergebnis zeigt, dass eine zufriedenstellende Beschreibung der Streukurve nur gelingt, wenn eine etwa 3 nm dicke Schicht an der Porenoberfläche mit niedrigerer Elektronendichte modelliert wird. Dies entspricht in etwa der erwarteten Schicht von PIB, das aufgrund der größeren Affinität zur Oberfläche im Vergleich zu dem PECL dort wesentlich wahrscheinlicher zu erwarten ist. Das Fitergebnis zeigt jedoch auch, dass im Kern keine weitere Separation der PECL- und PIB-Blöcke beobachtet wird. Die Werte der Elektronendichten sind mit $\rho_{e,1} = 327 \left[\frac{\text{e}}{\text{nm}^3} \right]$ und $\rho_{e,2} = 329 \left[\frac{\text{e}}{\text{nm}^3} \right]$ identisch. Das hat zur Folge, dass der Wert für den ersten Radius R_1 beliebig gewählt werden kann.

Das Resultat der Beschreibung des Messergebnisses mit dem Modell ergibt einen Kern mit einer mittleren Elektronendichte des Diblock-Copolymers und einer Schale mit niedrigerer Elektronendichte, die sehr gut der Elektronendichte des PIB entspricht. Das Vorhandensein einer mittleren Elektronendichte im Kernbereich kann durch zwei mögliche Situationen beschrieben werden. Entweder das Polymer ist dort homogen gemischt und nicht mikrophasensepariert oder es liegt eine Struktur vor, die entlang der Zylinderachse keine konstante Elektronendichte besitzt. Die zweite Situation kann mit Hilfe der SAXS-Messung nicht beobachtet werden, wird aber durch die Theorie motiviert [67]. Dort werden aus Simulationen helix-ähnliche Strukturen im Kern beobachtet. Die Werte der Polydispersität und der Rauheit sind etwas größer als im Falle der leeren Poren. In dem Multischalen-Modell wird nur der äußerste Radius polydispers betrachtet. Dies hat zur Folge, dass sich die Verteilung des ersten Schalenradius in dem Wert der Polydispersität des äußeren Radius zusätzlich niederschlägt. Betrachtet man die Streukurve, so ist der Verlauf der Oszillationen ausgeprägter geworden, obwohl der Wert der Polydispersität größer wurde. Auch dies ist ein deutlicher Hinweis des Schaleneffektes. Die Anwesenheit einer Schale moduliert den Zylinder-Formfaktor mit ihrer Dicke. Dies führt zu einer Schwebung, wodurch die Oszillationen ausgeprägter erscheinen. Somit ist die Streukurve, die deutlichere Oszillationen zeigt, aber im Modell eine höhere Polydispersität zur Beschreibung benötigt, ein weiterer Hinweis auf eine Zone mit niedrigerer Elektronendichte im Bereich der Porenoberfläche. Genau dieser Sachverhalt zeigt sich bereits bei der Streukurve nach 1485 min, an der erste Abweichungen von der Beschreibung mit einem Zylinderformfaktor auftreten.

Bei weiteren in-situ Messungen des Füllprozesses dieses Diblock-Copolymeren in ITPC mit einer Dicke von $60\text{ }\mu\text{m}$ bestätigte sich in allen Fällen der Wert des Füllparameter von $a \approx 0.2\text{ }\mu\text{m}^2/\text{min}$. Dies führte dazu, dass die Messungen nicht bis zur kompletten Füllung durchgeführt werden konnten. Dort und bei den in-situ SAXS-Messungen mit $30\text{ }\mu\text{m}$ -Proben zeigte sich in allen Fällen die gleiche Änderung der Form der Streukurve mit der Füllzeit. Zunächst verschob sich die Streukurve zu größeren und anschließend zu kleineren q -Werten. Aufgrund der sehr langen Fülldauer wurden auf weitere in-situ Messungen des Prozesses verzichtet. Statt dessen wurden einige Proben im leeren Zustand vermessen und anschließend, wie oben beschrieben, 16 Tage bei $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Vakuum-Heizschrank gefüllt. Anhand der DSC-Messung des überschüssigen PIB-b-PECL Materials konnte dessen Temperaturstabilität nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.1, Abbildung 4.1, S.33). Die Änderungen der Form der Streukurven können also nicht durch einen thermischen Abbau des Polymers erklärt werden. Mit Hilfe der dem Füllprozess anschließenden SAXS-Messungen der gefüllten und leeren, getemperten Proben konnte das zuvor diskutierte Ergebnis reproduziert werden. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4.30 zu sehen. Die für diese Messung verwendeten Nanoporen haben vor dem Füllexperiment einen mittleren Radius von

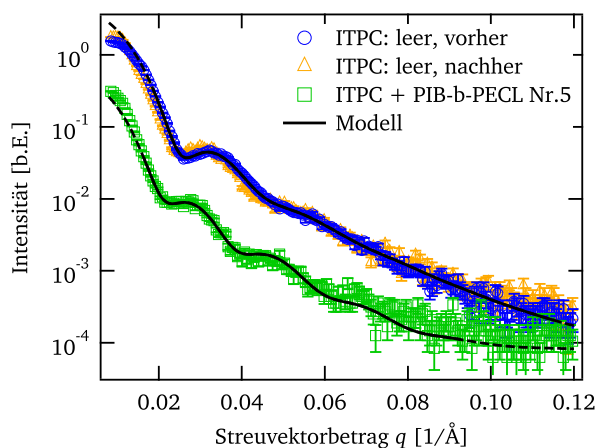


Abbildung 4.30: Streukurven einer weiteren beispielhaften Füllung von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5 und Darstellung der im Text beschriebenen Modellfunktionen. Die leeren Poren sind vor und nach der 16 tägigen Füllung bei $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen worden.

$\langle R \rangle = 14.9\text{ nm}$ und sind ca. 2 nm größer, als bei der zuvor dargestellten Messung. Das Verhältnis des mittleren Durchmessers zum mittleren Abstand nächster PECL-Kugeln beträgt $2\langle R \rangle/a_{NN} \approx 2.66$. Eine erneute Messung der leeren Poren nach der Temperierung ist ebenfalls in Abbildung 4.30 dargestellt. Bis auf eine geringe Verschiebung zu kleineren q -Werten, die einer Vergrößerung des mittleren Radius von 1 nm entspricht, bleibt die Form der Streukurve erhalten. Auch bei dieser Messung zeigt die Streukurve an den gefüllten Poren die charakteristische starke Verschiebung zu kleineren q -Werten und eine ausgeprägtere zweite Oszillation. Ein Fit mit Hilfe des Multischalenmodells wurde analog zur vorher beschriebenen Messung durchgeführt. Aufgrund der Unkenntnis des Füllparameters wurde ein Wert von $a = 0.2\text{ }\mu\text{m}^2/\text{min}$ und eine darauf bezogene Füllzeit von $\tau = 60^2\text{ }\mu\text{m}^2/a = 18000\text{ min}$ vorgegeben, die einer kompletten Füllung entspricht. Aufgrund der geringfügigen Änderung des mittleren Radius der leeren Poren durch die Temperierung wurde ein äußerer Radius von $\langle R_3 \rangle = 15.5\text{ nm}$ vorgegeben. Das Ergebnis der Fitprozedur wird in Tabelle 4.6 zusammenfassend dargestellt und reproduziert den zuvor diskutierten Sachverhalt recht gut. Auch bei dieser Messung zeigt sich nach Anpassung der Modellparameterwerte nur eine Schale, da auch hier die Elektronendichten im inneren Bereich zusammenfallen. Die Schale besitzt eine Dicke von ca. 3.7 nm und ist nur wenig größer, als im zuvor diskutierten Beispiel mit kleinerem Porenradius.

In beiden vorgestellten Messungen bildet sich an der Grenzschicht der Nanoporenoberfläche eine Zone mit niedrigerer Elektronendichte heraus. Der Wert von $\rho_e \approx 300\text{ e/nm}^3$ passt dabei sehr gut zur Elektronendichte des PIB für höhere Temperaturen. Die Dicke der Schale entspricht etwa dem Doppelten des Gyrationradius des PIB-Blocks von $R_g(\text{PIB}) = 2.0\text{ nm}$.

Damit wird eindeutig der Einfluss der räumlichen Einschränkung auf die Struktur des Diblock-Copolymeren

leere Poren vorher	leere Poren nachher	gefüllte Poren	
		$R_1 = \text{beliebig}$	$\rho_{e,1} = 329 \left[\text{e/nm}^3 \right]$
		$R_2 = 11.8 \text{ [nm]}$	$\rho_{e,2} = 330 \left[\text{e/nm}^3 \right]$
$\langle R \rangle = 14.9 \text{ [nm]}$	$\langle R \rangle = 15.9 \text{ [nm]}$	$\langle R_3 \rangle = 15.5 \text{ [nm]}$	$\rho_{e,3} = 302 \left[\text{e/nm}^3 \right]$
			$\rho_{e,4} = 380 \left[\text{e/nm}^3 \right]$
$\sigma_R = 13.9 \%$	$\sigma_R = 13.9 \%$	$\sigma_R = 17.9 \%$	
$D = 1.2 \text{ [nm]}$	$D = 1.0 \text{ [nm]}$	$D = 1.7 \text{ [nm]}$	
$k = 6.34 \cdot 10^{-18} \text{ [b.E.]}$	$k = 4.99 \cdot 10^{-18} \text{ [b.E.]}$	$k = 5.5 \cdot 10^{-18} \text{ [b.E.]}$	

Tabelle 4.6: Übersicht der Parameterwerte der Streumodelle an den Streukurven einer weiteren beispielhaften Füllung von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5. Auch hier ergibt sich effektiv nur eine Schale, die ca. 3.7 nm dick ist.

nachgewiesen. Eine entscheidende Rolle spielt die Wechselwirkung des Polymers mit der Porenoberfläche, wodurch die Trennung des PIB- vom PECL-Block selbst bei Temperaturen von 30 bis 40 K oberhalb der Mikrophasenseparation verstärkt wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse der SAXS-Messungen an PIB-b-PECL gefüllten ITPC-Nanoporen

SAXS-Messungen an gefüllten ITPC-Proben mit einer Dicke von 30 μm zeigen eine zu geringe Streuintensität, um gesicherte Informationen über mögliche Strukturen darin zu bestimmen. Aufgrund sehr geringer Werte des Füllparameters von $a \approx 0.2 \mu\text{m}^2/\text{min}$ benötigt der Füllprozess an 60 μm dicke ITPC-Proben zur kompletten Füllung eine Zeit von ca. $\tau = L_0^2/a = 60^2 \mu\text{m}^2/0.2 \mu\text{m}^2/\text{min} \approx 12.5$ Tagen. In-situ SAXS-Messungen des ersten Drittels der Füllhöhe zeigen für alle Fälle reproduzierbar eine Verschiebung zu zunächst größeren, dann kleineren q -Werten. Die sehr geringen Werte der Füllgeschwindigkeit und die Verschiebung zu kleineren q -Werten deuten eine Strukturbildung bereits im Verlauf des Füllprozesses trotz einer Temperatur von $T = 80^\circ\text{C}$ und damit ca. 30 bis 40 K über der Mikrophasenseparation der nicht eingeschränkten Probe an. Im gefüllten Zustand zeigt sich eine deutliche Verschiebung zu kleinen q -Werten im Vergleich zur Streukurve der Messung an den leeren Poren und eine ausgeprägte zweite Oszillation. Es lässt sich kein anisotroper Streubeitrag nachweisen. Die Streukurve im gefüllten Zustand lässt sich mit Hilfe eines Modells der Streuung an einem Zylinder mit einem Kern und einer Schale mit niedrigerer Elektronendichte beschreiben. Der Wert der Elektronendichte der Schale, die sich direkt an der Nanoporenoberfläche befindet, entspricht dem Wert des PIB. Die Dicke der Schale von ca. 3.5 nm passt sehr gut zum doppelten Gyrationradius des PIB von 4 nm. Im Inneren der Pore kann keine weitere Separation der Blöcke nachgewiesen werden. Die Elektronendichte im Kernbereich entspricht dem mittleren Wert des Diblock-Copolymers. Es könnte sowohl ein gemischter Zustand beider Blöcke, als auch eine Struktur ohne konstante Elektronendichte entlang der Zylinderachse vorliegen, die im Mittel einem gemischten Wert der Elektronendichte entspricht. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit bisherigen theoretischen und experimentellen Ergebnissen. Damit ist ein deutlicher Einfluss der räumlichen Einschränkung durch die Nanoporen auf das Diblock-Copolymer nachgewiesen. Eine entscheidende Rolle dabei spielt die größere Affinität des PIB-Blocks mit der Porenoberfläche, wodurch die Separation beider Blöcke voneinander verstärkt wird.

5 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zwei Themenschwerpunkte behandelt. Zum einen wurde mit Hilfe von in-situ SAXS-Messungen das Fließverhalten von Homopolymerschmelzen in Nanoporen untersucht. Dabei wurden dramatische Änderungen der Füllgeschwindigkeit im Vergleich zur klassischen Theorie der Kapillarfüllung beobachtet. Zweitens wurden mit Hilfe der SAXS Diblock-Copolymer-gefüllte Nanoporen gemessen. Dabei konnten Strukturen in den Poren quantitativ bestimmt werden, die sich von den Strukturen des Polymeren im Volumen der nicht eingeschränkten Probe unterscheiden.

Um diese Ziele zu erreichen, wurden geeignete nanoporöse Materialien, ionenspurgeätztes Polycarbonat (ITPC) und nanoporöses Aluminiumoxid (npAlox) mit Hilfe der Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) auf der Basis hierfür entwickelter Streumodelle charakterisiert.

Alle hochgradig orientierten Porensysteme zeichnen sich durch eine starke Anisotropie des Streubildes aus, die sehr stark von der Orientierung der Probe zum Primärstrahl abhängt. Dabei werden Intensitätsstreifen mit starker oder schwacher Krümmung auf dem Detektor beobachtet. Auch solche Streubilder konnten mit Hilfe einer exakten Parametrisierung des Streuvektors numerisch berechnet werden. Für spezielle Bedingungen, die Streuung entlang der Rotationsachse und entlang der Zylinderachse, konnten analytische Ausdrücke entwickelt werden, mit denen alle wesentlichen strukturellen Eigenschaften der Proben bestimmt werden konnten.

Aufgrund des Herstellungsprozesses der ITPC-Proben besitzen diese Nanoporen zwar einen streng parallelen Verlauf zueinander aber eine statistische Verteilung der Positionen. Dadurch bieten sie die Möglichkeit, den reinen Formfaktor eines Ensembles von zylindrischen Poren zu bestimmen. Für diesen Fall konnte eine Modellfunktion von den Grundlagen der Kleinwinkelstreuung entwickelt werden, welche die gemessenen Streukurven exzellent beschreibt. Die Herstellung der ITPC-Proben konnte so weit verbessert werden, dass wesentlich einheitlichere und kleinere Porenradien zur Verfügung stehen. Daher können diese Proben anhand ihrer Streukurven eindeutig charakterisiert werden.

Im Falle der Streuung an den npAlox-Nanoporen kommen zwei weitere strukturelle Eigenschaften hinzu, die das Streubild wesentlich bestimmen. Dies ist zum einen eine Schale um den zylindrischen Kern mit höherer Elektronendichte als die der Matrix und zum zweiten eine Korrelation der Poren zueinander. Im Falle der Schale werden die Oszillationen des einfachen Zylinderformfaktors in Abhängigkeit der Schalendicke und ihres Elektronendichtekontrastes zur Matrix moduliert, wodurch eine komplizierte Abfolge von Oszillationen der Streukurve entstehen kann. Aufgrund der Korrelation der Nanoporen tragen im Streubild Interferenzen der Streuung an verschiedenen Poren bei, da diese kohärent streuen. Die höchste Ordnung stellt die Beschreibung der Positionen der Poren auf einem zweidimensionalen, hexagonalen Gitter dar. Eine solche Struktur wurde in den vorliegenden Proben jedoch nur lokal beobachtet, weshalb die zur Beschreibung entwickelte Funktion ein zweidimensionales Pulvermittel berücksichtigt.

Je nach Herstellungsprozess dieser Proben kann die Ordnung auch weniger gut ausgeprägt sein, so dass die Korrelation der Poren mit einer Flüssigkeit zweidimensionaler harter Scheibchen modelliert werden kann. Ein entsprechender Strukturfaktor konnte erfolgreich in ein Streumodell integriert werden, wodurch auch die Streuung von weniger gut geordneten Nanoporen in npAlox exzellent beschrieben werden kann.

Damit stehen Modelle zur Verfügung, welche die Streuung zylindrischer Nanoporen von einer zweidimensional statistischen Verteilung bis hin zu einer exakten Anordnung auf einem zweidimensional hexagonalen Gitter beschreiben können. Für die anschließenden Füllexperimente wurde das ITPC-Probensystem ausgewählt, da sich die damit erhaltenen Streukurven mit wesentlich weniger freien Parametern beschreiben lassen. Dies ist insbesondere dafür wichtig, um Strukturen innerhalb der Poren identifizieren und charakterisieren zu können.

Nach der Wahl der ITPC-Proben als das am besten geeignete System zur einschränkenden Geometrie, wurden Experimente zur Füllung dieser Nanoporen mit Polymerschmelzen durchgeführt. Ziel war es, eine zuverlässige Füllmethode zu entwickeln, so dass bei der Streuung an polymergefüllten Nanoporen von einem definierten Zustand ausgegangen werden kann. Darüber hinaus ist es wichtig eine komplette Füllung mit beiden Polymeren nachzuweisen. Die Entwicklung eines Goniometer-ähnlichen, temperierbaren Probenhalters ermöglichte in-situ SAXS-Messungen der Füllprozesse. Für diese Füllexperimente wurden Homopolymere der beiden Diblock-Copolymer-Blöcke PIB und PECL verwendet, da die Homopolymere in der amorphen Schmelze keinen zusätzlichen Streubeitrag des überstehenden, füllenden Materials im Streubild zeigen.

Die klassische Kapillarfüllung horizontaler Poren mit Flüssigkeiten kann anhand der Lucas-Washburn Gleichung berechnet werden. Sie sagt eine charakteristische \sqrt{t} -Gesetzmäßigkeit der Füllhöhe voraus. Die Proportionalitätskonstante lässt sich aus Beiträgen verschiedener Materialgrößen entschlüsseln. Diese sind der Kontaktwinkel der Flüssigkeit zur Porenoberfläche, die Viskosität der Flüssigkeit und ihre Oberflächenspannung. Die Werte dieser Größen konnten für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien bestimmt oder der Literatur entnommen werden. Bei den Messungen wurden, so gut wie es möglich war, die Bedingungen des Füllprozesses berücksichtigt. Deshalb wurde beispielsweise der Kontaktwinkel der Schmelze auf einer PC-Oberfläche bestimmt, die genau wie die ITPC-Proben geätzt wurden, wodurch davon ausgegangen wird, dass sich beide Oberflächen vergleichbar verhalten. Insbesondere das Ergebnis der Viskositätsmessungen mit Hilfe eines Rheometers einerseits und eines Mikrokapillarriskosimeters andererseits beinhaltet einen weiteren interessanten Aspekt. Da für beide Messmethoden die gleichen Viskositätswerte und auch die gleiche Temperaturabhängigkeit ermittelt wurde zeigt sich, dass für Kapillardurchmesser im Millimeter- bis Mikrometerbereich die Theorie des klassischen Fließverhaltens gültig ist. Mit den Werten der Materialkonstanten können die Zeiten bis zur kompletten Füllung der Poren nach der klassischen Theorie berechnet werden.

Die Füllung der Nanoporen mit Hilfe der in-situ SAXS-Experimente zeigt sich durch eine stetige Abnahme der Streuintensität unter Beibehaltung der Kurvenform. Dies geschieht aufgrund des sinkenden Elektronendichtekontrastes durch die Füllung der leeren Pore mit der Schmelze. Die Verringerung der Streuintensität in Messintervallen von 15 min widerspricht den berechneten Werten nach der klassischen Theorie. Es wurde eine Modellfunktion für die Zeitabhängigkeit der Streuintensität entwickelt. Mit deren Hilfe lässt sich der Füllprozess aus den Streukurven quantitativ ermitteln. Anhand der Auswertung konnte eine dramatische Verlangsamung der Füllzeiten um 3 Größenordnungen im Vergleich zu den berechneten Werten nach der klassischen Theorie festgestellt werden. In der Literatur finden sich Andeutungen darauf, dass solche Abweichungen ebenfalls beobachtet wurden. Andere Literaturstellen bestätigen bei vergleichbaren Experimenten das klassische Füllverhalten. Insbesondere theoretische Arbeiten zeigen keine signifikanten Abweichungen des Fließverhaltens von der Lucas-Washburn Gleichung. Das Bild in der Literatur präsentiert sich z.T. widersprüchlich, woraus sich schlussfolgern lässt, dass es noch kein abschließendes Verständnis für das Fließverhalten von Flüssigkeiten, insbesondere von Polymerschmelzen, in Nanoporen gibt. Einzig die Benetzung der Porenoberfläche auf einer wesentlich kleineren Zeitskala als die Meniskusfüllung, wird in fast allen Fällen der Literatur erwähnt. Dieser Prozess konnte eindeutig mit Hilfe der in-situ SAXS-Messungen nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden. Im Falle der Füllung mit PIB zeigt sich eine Polymerschicht auf der Porenoberfläche mit einer Dicke von 0.5 nm, die bereits nach 15 min vorliegt und während des gesamten Füllprozesses konstant bleibt. Im Falle der Füllung mit PECL liegt ebenfalls nach 15 min eine erste Schicht mit einer Dicke von 1 nm vor, die im Verlauf des Füllprozesses stetig zunimmt. Da im Gegensatz zu PIB das PECL eine dem PC ähnliche Elektronendichte aufweist, nähert sich die Streuintensität während der Füllung dem Untergrundwert, weshalb die Dicke der Grenzflächenschicht nicht bis zum Ende der Füllung bestimmt werden können. In der hier vorgestellten Messung wurde nach ca. der Hälfte der Füllung eine Dicke von 2 nm ermittelt.

Das unterschiedliche Verhalten der Oberflächenbenetzung hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der Schichtdicke könnte durch die verschiedene Polarität beider Polymere erklärt werden. Zu Anfang stellt das geätzte PC die

Oberfläche dar, dessen Grenzflächenenergie die Schmelze minimieren kann. Im weiteren Verlauf bildet nicht mehr das freigeätzte PC sondern das eigene Polymer die Oberfläche. Im Falle des hydrophoben PIB bildet sich aufgrund der schwachen intermolekularen Wechselwirkung nur eine geringe Grenzflächenenergie aus, weshalb eine Benetzung keinen hohen Energiegewinn zur Folge hätte und sterische Einschränkungen an der Grenzfläche die Entropie verringern können. Dagegen ist in Folge der höheren Polarität des PECL die intermolekulare Wechselwirkung größer und kann dadurch zu einem maßgeblichen Energiegewinn durch eine Benetzung führen.

Da auch bei klassischen Kapillarfüllungen eine erste Oberflächenbenetzung auftritt, kann die starke Verlangsamung des Füllprozesses in den Nanoporen nicht aufgrund einer daraus resultierenden Änderung des Kontaktwinkels erklärt werden.

Die Ergebnisse der Füllexperimente unter Variation der Porenradien zeigen keine deutliche lineare Abhängigkeit von der inversen Füllzeit, wie sie nach der Lucas-Washburn Gleichung erwartet wird. Auch dies spricht gegen das klassische Verhalten. Die Unabhängigkeit von Bewegungsprozessen vom Porenradius wird zwar ebenfalls bei Polymerschmelzen in geometrischer Einschränkung beobachtet. Hierbei werden jedoch Polymersegment-Relaxationsprozesse mittels NMR untersucht. Der Einfluss der räumlichen Einschränkung auf Relaxationsprozesse wird durch einen Übergang Rouse-Dynamik zur Reptation erklärt und als Korsett-Effekt bezeichnet. Die Relaxationszeit unverschlaufter Polymerketten nimmt im Grenzfall kleiner Frequenzen um etwa 2 Größenordnungen ab. Für verschlaufte Polymerketten beträgt die Abnahme der Spin-Gitter-Relaxationszeit durch die Einschränkung nur noch eine Größenordnung. In dieser Arbeit wurde ebenfalls eine geringere Abweichung von nur noch einer Größenordnung vom klassischen Verhalten beobachtet, wenn eine höhermolekulare Polymerschmelze oberhalb der kritischen Verschlaufungsmasse in die Nanoporen gefüllt wird. Dennoch handelt es sich bei den Experimenten um unterschiedliche Bewegungsprozesse. Und eine Verbindung der Segmentrelaxationen zu dem Fließverhalten der Schmelze muss noch theoretisch hergestellt werden. Zumal der Korsett-Effekt eine Verringerung der Relaxationszeiten beschreibt, wohingegen die Füllzeit dramatisch erhöht ist. Zudem würde eine qualitative Änderung des Bewegungsprozesses die theoretische Grundlage der Lucas-Washburn Gleichung in Frage stellen.

In der Literatur werden Verschiebungen der Glasübergangstemperatur durch den Einfluss einschränkender Geometrien festgestellt. Der Glasübergang kann aufgrund kooperativer Bewegungsprozesse verstanden werden. Ändert sich die Übergangstemperatur in Folge einer Behinderung dieser Bewegungen, könnte man auch Auswirkungen auf die Viskosität vermuten, da diese an ähnliche Bewegungsprozesse gekoppelt sein könnte. Deshalb wurde mit Hilfe einer einfachen Abschätzung berechnet, wie groß die Temperaturverschiebung des PIB mit dem niedrigen Molekulargewicht sein müsste, um die Verlangsamung durch eine höhere Viskosität erklären zu können. Die erhaltenen Werte einer Temperaturverschiebung von $\Delta T = -62$ bis -85 K sind jedoch sehr hoch, weshalb ein solcher Effekt, zumindest unter dieser einfachen Annahme, nicht alleine die starke Verlangsamung erklären kann.

Auf der Basis der bisherigen Ergebnisse eröffnet sich ein breites Feld neuer Untersuchungsmöglichkeiten. So können weitere Variationen der Bedingungen der Füllexperimente zur Klärung des beobachteten Verlangsamungseffektes beitragen. Die Beobachtung des klassischen Verhaltens bei der Viskositätsbestimmung zeigt, dass die Abweichung auf einer Längenskala zwischen dem Milli-/ Mikrometerbereich und dem Nanometerbereich stattfinden muss. Da sich die ITPC-Proben mit beliebig großem Porendurchmesser herstellen lassen, kann durch eine systematische Variation dieser Größe der Übergangsbereich genau bestimmt werden. Auch könnte eine systematische Variation der Molekulargewichte, der Fülltemperatur oder der Materialien weiteren Aufschluss darüber geben, in welcher Weise die Füllzeit von diesen Parametern abhängt. Dies könnte auch Anhaltspunkte für eine bessere theoretische Beschreibung, in Form einer Modifikation oder eines neuen Ansatzes, liefern.

Als strukturbildendes Diblock-Copolymer wurde das Polyisobutylen-*block*-Poly- ϵ -Caprolacton (PIB-*b*-PECL) mit einem bestimmten Molekulargewicht beider Blöcke ausgewählt. Dies hatte zur Folge, dass die Temperatur des

Übergangs der Mikrophasenseparation passend zum Porensystem gewählt werden konnte. Auch die günstigen Werte der Elektronendichten vereinfachen die Strukturbestimmung sowohl im Volumen als auch in den später gefüllten Poren.

Zur Analyse der für diese Arbeit wesentlichen Eigenschaften wurde die Probe kalorimetrisch und mit Hilfe temperaturabhängiger SAXS-Messungen genau charakterisiert. Dabei zeigte sich ein sehr ausgeprägtes charakteristisches Verhalten, wie es für Diblock-Copolymere typisch ist. Die Besonderheit dieser Probe ist die gleichzeitige Existenz teilkristalliner und mikrophasenseparierter Bereiche aufgrund eines vermuteten Oberflächeneffektes an den Probengrenzflächen zur Kaptonfolie. Als Folge dieses metastabilen Zustandes konnte die Mikrophasenseparation genau untersucht werden, obwohl der thermodynamische Gleichgewichtszustand eine teilkristalline Struktur darstellt, die auf einer Zeitskala von mehreren Tagen auch eingenommen wird. Mit Hilfe von Modellfunktionen konnten alle relevanten geometrischen Strukturparameter und ihre Temperaturabhängigkeit genau bestimmt werden. Dabei wird in einem Abkühlexperiment zunächst die Streuung an Konzentrationsfluktuationen beobachtet, die sich anhand des Lorentz-Profiles eines Intensitätsmaximums der Streukurve zeigt. Dieses Profil wird bei Abkühlung schärfer und intensiver und zeigt dadurch den Beginn eines Phasenübergangs zweiter Ordnung durch die Divergenz der Konzentrationsfluktuationen an. In dem Temperaturbereich von $T = 120$ °C bis ca. $T = 100$ °C wird eine Verschiebung des Intensitätsmaximums zu größeren Streuvektorbeträgen beobachtet, die auf eine Stauchung der Polymerketten schließen lassen. Da dieser Effekt sehr weit entfernt von bekannten Übergangstemperaturen verläuft, kann er im Rahmen dieser Arbeit bisher nicht erklärt werden. Ab $T = 100$ °C erreicht die Maximumposition einen Plateauwert. Bei ca. $T = 50$ °C tritt erstmals ein Intensitätsmaximum auf, das aus der Kristallisation des PECL-Blocks resultiert. Es wird vermutet, dass die Kristallisation an den Kaptonfolien-Grenzflächen beginnt. Denn gleichzeitig dazu kann weiter die Streuung an Konzentrationsfluktuationen beobachtet werden. Deren Temperaturverlauf bleibt von der Kristallisation ungestört. Die Temperaturabhängigkeit des Kristallisationspeaks zeigt sich analog zu jener des Homopolymeren PECL. Dieses wurde für einen direkten Vergleich ebenfalls mit Hilfe temperaturabhängiger SAXS-Experimente gemessen. Im Falle des Diblock-Copolymeren erscheint bei niedrigen Temperaturen im Bereich kleiner Streuvektorbeträge ein zweiter Kristallisationspeak. Seine Position entspricht der Hälfte des q -Wertes des zuerst aufgetretenen Maximums. Dies wird so interpretiert, dass die Ketten zunächst in einer einfach gefalteten Konformation kristallisieren. Bei den vielen Proben des Diblock-Copolymeren und bei dem Homopolymer zeigt das PECL stets in einem Streuvektorbereich von $q = 0.035 - 0.050 \text{ \AA}^{-1}$ ein Intensitätsmaximum. Da bei dem Homopolymer die Kristallisation kinetisch kontrolliert ist, bedeutet dies, dass eine Kettenkonformation entsprechend dieser Langperiode diejenige ist, die sich am schnellsten herausbildet. Scheinbar ist dieser Vorgang auch bezüglich des Diblock-Copolymeren favorisiert, obwohl sich hier der thermodynamische Gleichgewichtszustand ausbilden kann.

Mit sinkender Temperatur erhöht sich der Gesamtenergiegewinn durch Streckung der Ketten, aufgrund des geringeren Beitrags der Entropie gegenüber der Enthalpie. Auch bei dem Homopolymer wird eine solche Umlagerung in Abhängigkeit der Temperatur vermutet. Allerdings kann hier wegen des viel größeren Molekulargewichtes gegenüber dem PECL-Block kein zweiter Kristallisationspeak beobachtet werden. Die Umlagerung wird aufgrund der Analogie der Temperaturabhängigkeit des ersten Kristallisationspeaks und der Erhaltung der Streuinvariante vermutet.

Verfolgt man die parallel dazu weiter verlaufende Streuung an den Konzentrationsfluktuationen, zeigt sich im Bereich der spinodalen Separationstemperatur wieder eine Verschiebung der Intensitätsmaximumposition der Leibler-Streuung zu kleineren q -Werten. Dies bedeutet eine Streckung der Polymerketten. Leibler nahm in seiner Theorie ursprünglich die Beibehaltung der gaußschen Kettenstatistik bis in den mikrophasenseparierten Bereich an. Experimentelle Arbeiten und eine genauere Betrachtung des Übergangs zeigen jedoch eine Kettenstreckung. Der Phasenübergang vollzieht sich nicht nach zweiter Ordnung, was durch eine Divergenz der Konzentrationsfluktuationen beobachtbar wäre, sondern bei einer Temperatur, die ca. 12 K niedriger liegt. Der Phasenübergang

ist von schwacher erster Ordnung. Dieser Ordnungs-Unordnungsübergang lässt sich sehr gut durch einen unstetigen Sprung des Intensitätsmaximums und seiner Peakbreite beobachten. Anhand des Auftretens zweier weiterer Ordnungen kann die bcc-Struktur eindeutig identifiziert werden. Auch die Gyrationradien bei der Blöcke können aus Berechnungen bestimmt werden. Damit wurden alle für die spätere Strukturanalyse wesentlichen geometrischen Größen und z.T. ihre Temperaturabhängigkeit dieses Diblock-Copolymeren bestimmt. Neben dem ausführlich analysierten Diblock-Copolymer PIB-b-PECL Nr.5 wurden erste temperaturabhängige Sichtungsmessungen dieses Polymeren mit anderen Kombinationen von Molekulargewichten durchgeführt. Auch diese zeigten sehr interessante Streukurven in Abhängigkeit der Temperatur. Aufgrund der Variation der Volumenverhältnisse werden darunter Proben erwartet, die zu anderen Mikrophasenstrukturen führen. Eine Bestimmung des Kristallisationsverhaltens des PECL-Blocks dieser Proben liefert weitere Beiträge zu dessen Strukturbildung. Soweit bekannt sind noch keine Ergebnisse von Streumessungen an diesem Diblock-Copolymer dokumentiert.

Mit Hilfe der in-situ SAXS-Messungen konnte gezeigt werden, dass die ITPC-Nanoporen über Kapillarkräfte mit Polymerschmelzen gefüllt werden können, auch wenn die dazu benötigte Zeit viele Stunden betragen kann. Dadurch und mit den oben beschriebenen Proben waren alle Voraussetzungen geschaffen worden, das PIB-b-PECL in die Nanoporen zu bringen. Auch hier wurden die Füllungen zunächst bei 30 μm dicken ITPC-Proben mit in-situ SAXS-Messungen beobachtet. Auch diese ließen sich, wie bei der Füllung mit Homopolymeren, anhand der dafür entwickelten Modellgleichung beschreiben. Es stellte sich heraus, dass die Streuintensität der gefüllten Poren zu gering war, um Strukturen eindeutig und quantitativ zu bestimmen. Deshalb wurden längere Poren der 60 μm Folien gefüllt. Insbesondere dort zeigten sich jedoch so große Füllzeiten, dass nicht der gesamte Füllprozess in-situ beobachtet werden konnte, sondern dieser komplett oder abschließend in einem Vakuum-Heizschrank durchgeführt wurde. Der zeitliche Verlauf der Streukurven zeigt auch hier zunächst eine Verschiebung zu größeren q -Werten. Analog zu dem Fall der Füllung mit den Homopolymeren wird dies als Benetzung der Porenoberfläche interpretiert. Nach längeren Zeiten, die jedoch noch nicht dem gefüllten Zustand entsprechen können, verschieben sich die Streukurven wieder zu kleineren Streuvektorbeträgen. Dies ist in allen Fällen der Füllung mit dem Diblock-Copolymeren aber in keinem der Fälle der Füllung mit den Homopolymeren beobachtet worden. Am Ende der Füllprozesse findet sich die Streukurve bei einer deutlichen Verschiebung zu kleineren q -Werten im Vergleich zur Streukurve der leeren Poren wieder. Dies alles deutet, trotz der Füllung bei Temperaturen weit über allen Übergangstemperaturen des Polymeren im nicht eingeschränkten Fall, auf eine Strukturbildung bereits während des Füllprozesses hin.

Die Streubilder der SAXS-Messungen an den gefüllten Poren wurden bezüglich einer Reihe möglicher Streubeiträge untersucht. Dabei wurden die Struktur im nicht eingeschränkten Fall und bisherige sowohl theoretische als auch experimentelle Ergebnisse der Literatur berücksichtigt. Streubeiträge von Kugeln, die im ungestörten Volumen auf einem bcc-Gitter angeordnet vorliegen, konnten in keiner Form identifiziert werden. Eine weitere mögliche Struktur wäre die eines Zylinders mit mehreren Schalen im Inneren der zylindrischen Nanopore. Um eine solche Anordnung bestimmen zu können, wurde ein Streumodell entwickelt, das die Streukurve eines Multischalenzylinders mit beliebiger Verteilung der Elektronendichten beschreiben kann. Dieses Modell wurde zusätzlich mit der Zeitabhängigkeit der Streuintensität modifiziert, die für das Modell zur Beschreibung der in-situ Messungen verwendet wurde. Mit Hilfe der Werte der Gyrationradien und besonders des mittleren Kugelabstandes der bcc-Struktur, die aus der Bestimmung des Diblock-Copolymeren gewonnen wurden, konnte die Anzahl der freien Parameter so weit sinnvoll eingeschränkt werden, dass ein freier Fit eindeutig und stabil durchgeführt werden konnte. Dieser beschreibt die Streukurven der gefüllten Poren exzellent. Die Werte der Elektronendichten, des Füllparameters, der Porenlänge und der Füllzeit wurden derart vorgegeben, dass dies einer kompletten Füllung entspricht. Damit bestimmt nur noch die Proportionalitätskonstante des Streumodells das Niveau der Streuintensität. Diese ist jedoch mit dem Wert der Streuung an den leeren Poren innerhalb akzeptabler Unsicherheiten vergleichbar. Deshalb wird von einer kompletten Füllung der Poren ausgegangen.

Es wurde in einem ähnlichen Porenradialbereich reproduzierbar eine Schale mit niedrigerer Elektronendichte an der Oberfläche der Nanoporen bestimmt. Der Wert der Elektronendichte entspricht innerhalb experimenteller Unsicherheiten dem des PIB bei höheren Temperaturen, und die Dicke der Schale entspricht in etwa dem doppelten Gyrationradius dieses Polymeren. Die Beschreibung der Streukurven fordert einen Kernbereich mit einheitlicher Elektronendichte, deren Wert der mittleren Elektronendichte des Diblock-Copolymeren entspricht. Deshalb können in diesem Bereich mit den auf dieser Weise durchgeführten SAXS-Messungen keine weiteren strukturellen Beiträge festgestellt werden. Dies bedeutet, dass entweder ein homogener gemischter Zustand beider Blöcke vorliegt oder eine komplexere Struktur, z.B. eine Helix, existiert, wobei durch das Streuexperiment lediglich die mittlere Elektronendichte gemessen werden würde. Messungen, die derart durchgeführt werden, dass der Streuvektor im inversen Nanometerbereich parallel zur Zylinderachse orientiert ist, könnten weitere Informationen über solche möglichen Strukturen liefern, wie sie aus der Theorie in der Literatur motiviert werden.

Die Streukurven bei Temperaturen unterhalb von T_{OD} unterscheiden sich nach einer Wartezeit von wenigen Stunden nicht von Streukurven bei Temperaturen, die deutlich über diesem Übergang gemessen wurden. Dies lässt vermuten, dass entweder bereits ein thermodynamisch stabiler Gleichgewichtszustand eingenommen wurde oder die Zeit zu dessen Erreichen wesentlich länger ist. Im zweiten Falle bieten sich ideale Voraussetzungen Messungen zur zeitlichen Entwicklung der Strukturbildung mit Hilfe der SAXS durchzuführen, sofern diese Zeitskala nicht viel zu groß ist. So könnte man vermuten, dass beispielsweise im Kernbereich der zylindrischen Pore noch eine Separation beider Blöcke auf einer längeren Zeitskala stattfinden könnte.

Zudem bietet es sich an, weitere Füllversuche der Nanoporen mit anderen Diblock-Copolymeren der systematischen Reihe durchzuführen, nachdem diese temperaturabhängig charakterisiert wurden. Aufgrund der Variation der Molekulargewichte und der sich daraus ergebenden Änderung der strukturellen Parameter können die bisher gezogenen Schlussfolgerungen überprüft und möglicherweise andere Strukturen identifiziert werden. Durch die Verbesserung des Herstellungsprozesses der ITPC-Proben stehen einheitlichere und wesentlich kleinere Porenradialen zur Verfügung als die jener Proben, die für die Füllversuche verwendet worden sind.

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich dem Leser für die Geduld und allen weiteren Personen danken, die mich unterstützt und zu dem guten Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben:

- meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. B. Stühn für das überaus interessante Thema, das mich die gesamte und teils auch schwierige Zeit hindurch immer motivieren konnte; für zahlreiche Gespräche, auch wenn die Zeit mal knapp war und die Möglichkeit, immer mal einen leckeren Espresso zu trinken und einen Keks zu essen
- der Arbeitsgruppe im Allgemeinen, für das tolle, entspannte Arbeitsklima
- Herrn Prof. Dr. R. Feile für viele Ideen und Gespräche, insbesondere in den Seminaren
- Frau Prof. B. Drossel und Marianne Heckmann für neue Ideen, Ansätze und Diskussionen während der schwierigen Anfangszeit
- Tinka Spehr, Robert Wipf und insbesondere Martin Müller für die zahlreichen, hilfreichen Gespräche und Tipps
- den Werkstätten und unserem Labor-Ingenieur Harald Hartig, ohne die die tollen Messungen nicht möglich gewesen wären
- meiner Bürokollegin Antje Köhler, dafür dass sie mich und meine Musik ertragen hat
- meinen Eltern, die wie selbstverständlich stets an mich geglaubt haben und mein Studium mit ermöglicht haben
- nicht zuletzt meiner Frau Jasmin für ihre vielfältige Unterstützung und Geduld während meiner gesamten Studienzeit

DANKE!

A Anhang

A.1 Exakte Parametrisierung des Streuvektors für die Streuung an einem Zylinder

In diesem Abschnitt soll die exakte Parametrisierung des Streuvektors für die Streuung an einem Zylinder mit beliebiger Orientierung zu einem flachen, zweidimensionalen Detektors motiviert werden. Mit Hilfe der Abbildungen A.1, A.2 und A.3, in denen die verschiedenen Beiträge dargestellt und mathematisch formuliert werden, wird das unten stehende Ergebnis Schritt für Schritt entwickelt. Die Idee dabei ist, dass ein Ereignis konstruktiver Interferenz auf dem Detektor registriert wird, zu dem ein gestreuter Strahl \vec{k}' oder \vec{k}'' gehört. Diesem Strahl kann man einen Streuvektor $\text{vec} q'$ bzw. \vec{q}'' zuordnen, den man parametrisieren muss. Die Strategie dabei ist einen Ausdruck für eine Komponente des Streuvektors für alle möglichen Orientierungen bezüglich des Detektors und für alle unterschiedlichen Bereiche auf dem Detektor zu finden. Dabei werden die verschiedenen unabhängigen Detektorbereiche mit Hilfe des Azimutwinkels α parametrisiert. Das Koordinatensystem ist zylinderfest (siehe Abbildungen A.1 bis A.3). Hat man alle Ausdrücke aller drei Komponenten des Streuvektors mit Hilfe der Parameter des Azimutwinkels α und des Drehwinkels γ in Abhängigkeit des Streuwinkels θ gefunden, erhält man das Ergebnis aus dem Vergleich aller Ausdrücke wodurch die Parameter eindeutig festgelegt werden. Die Rechnung soll am Beispiel für die Ermittlung der x-Komponente erläutert werden. Es existieren drei verschiedene Streusituationen, die für die Parametrisierung von q_x wesentlich sind. Dies ist die Streuung auf dem Detektor nach rechts $\alpha = 0^\circ$, nach links $\alpha = 180^\circ$ und die Streuung nach oben oder unten $\alpha = 90^\circ/270^\circ$. Im zweiten oberen Bild wird zunächst der Streuvektor für die Streuung nach $\alpha = 0^\circ$ angegeben. Da das Koordinatensystem zylinderfest ist, muss der Winkel parametrisiert werden, der rot zwischen der x-Achse und des verschobenen Streuvektors eingezeichnet wurde. Man erhält den ersten Ausdruck für die x-Komponente mit $q_x = q \cos(\gamma - \theta)$. Im dritten oberen Bild wird der Winkel für die Streuung nach $\alpha = 180^\circ$ parametrisiert. Auch hier ist dieser wieder rot zwischen der x-Achse und dem verschobenen Streuvektor eingezeichnet. Man erhält einen weiteren Ausdruck $q_x = -q \cos(\gamma + \theta)$. Das vierte obere Bild kann als Hilfestellung zur Formulierung dieser Ausdrücke verwendet werden. Unten ist die Streuung nach $\alpha = 90^\circ/270^\circ$ skizziert. Da die Parametrisierung nicht vom Drehwinkel γ abhängt, ist diese sehr leicht mit $q_x = -q \sin \theta$ anzugeben. Durch Vergleich aller drei Ausdrücke erkennt man, dass die allgemeine Formulierung $q_x = q (\cos \alpha \cos \gamma \cos \theta + \sin \gamma \sin \theta)$ sein muss, um alle Fälle beschreiben zu können.

Die anderen Komponenten des Streuvektors lassen sich in analoger Weise herleiten. Als Endergebnis ergibt sich die exakte Parametrisierung des Streuvektors zu

$$q_x = q (\cos \alpha \cos \gamma \cos \theta + \sin \gamma \sin \theta) \quad (2.8a)$$

$$q_y = -q \sin \alpha \cos \theta \quad (2.8b)$$

$$q_z = q (\cos \alpha \sin \gamma \cos \theta - \cos \gamma \sin \theta) \quad (2.8c)$$

A.2 Berechnung des Zylinder-Formfaktors für Spezialfälle

Der Formfaktor für einen Zylinder lässt sich gemäß der Gleichungen 2.2 bzw. 2.7, S.9 berechnen. Setzt man die Definition des vereinfachten Streuvektors ($\theta \rightarrow 0$) 2.8a - 2.8c ein, so erhält man das zu lösende Integral

$$F(\vec{q}) = \frac{1}{\pi R^2 L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^R \exp \{ i q (\rho' \cos \alpha \cos \gamma \cos \phi - \rho' \sin \alpha \sin \phi + \sin \gamma \cos \alpha z) \} \rho' d\rho' d\phi dz \quad (A.2)$$

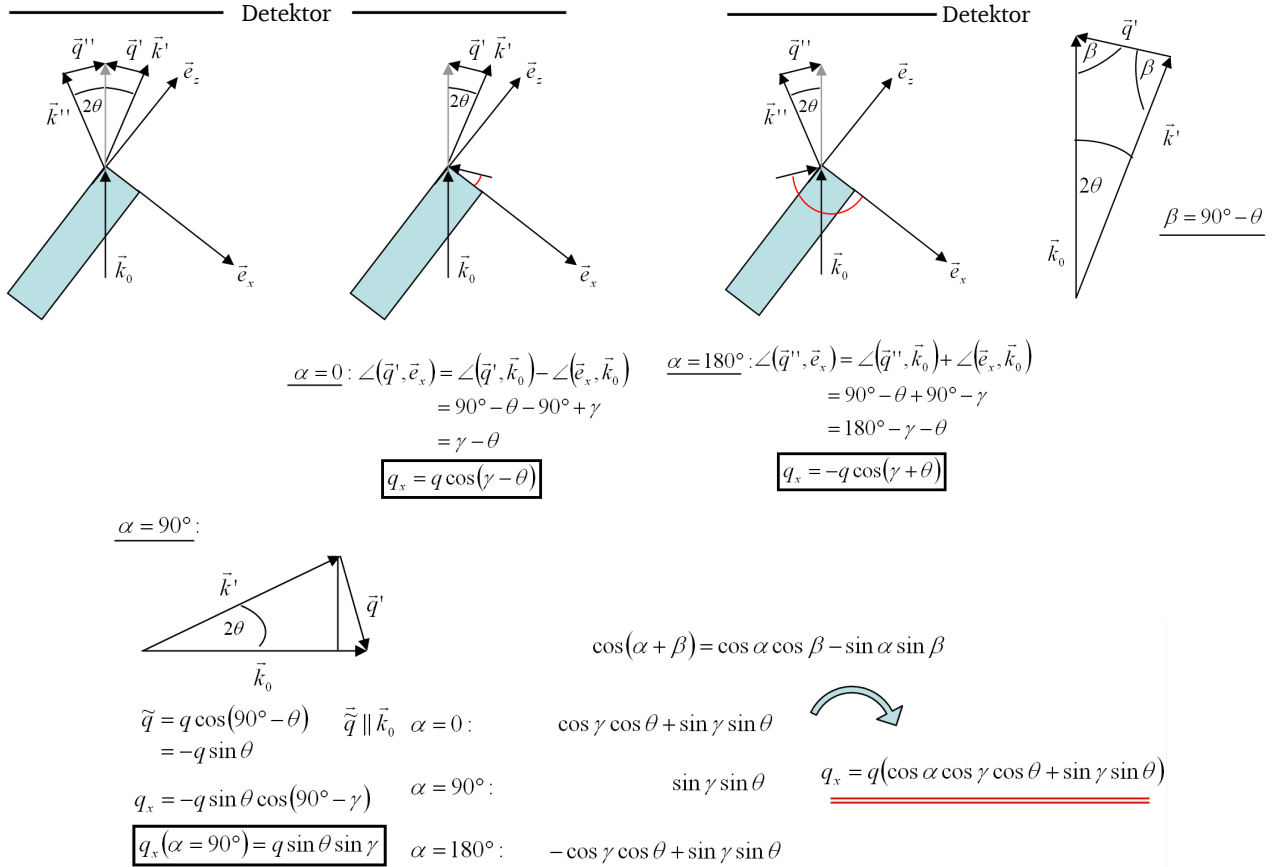


Abbildung A.1: Entwicklung der x-Komponente des Streuvektors, wofür sich die Sicht von oben anbietet. Oben links sind die für die x-Komponente beiden verschiedenen Streusituationen, Streuung nach links \vec{q}'' und Streuung nach rechts \vec{q}' , dargestellt. Unten wird die Streuung nach oben dargestellt. Für die drei verschiedenen Situationen der Streuung auf dem Detektor nach rechts $\alpha = 0$, nach links $\alpha = 180^\circ$ und nach oben $\alpha = 90^\circ$ werden verschiedene Ausdrücke gefunden. Man beachte, dass die „Oben-Unten-Symmetrie“ aber nicht mehr die „Rechts-Links-Symmetrie“ gilt. Vergleicht man die Ausdrücke erhält man das doppelt unterstrichene Ergebnis. Siehe Text für weitere Erläuterungen.

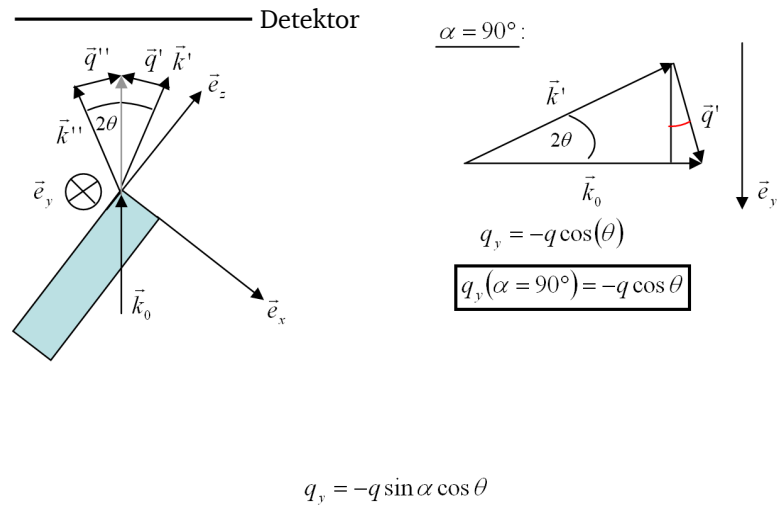


Abbildung A.2: Entwicklung der y-Komponente des Streuvektors; Dies stellt die einfachste Situation dar, da sich an dieser Komponente nur wenig bezüglich der Rotation des Zylinders ändert.

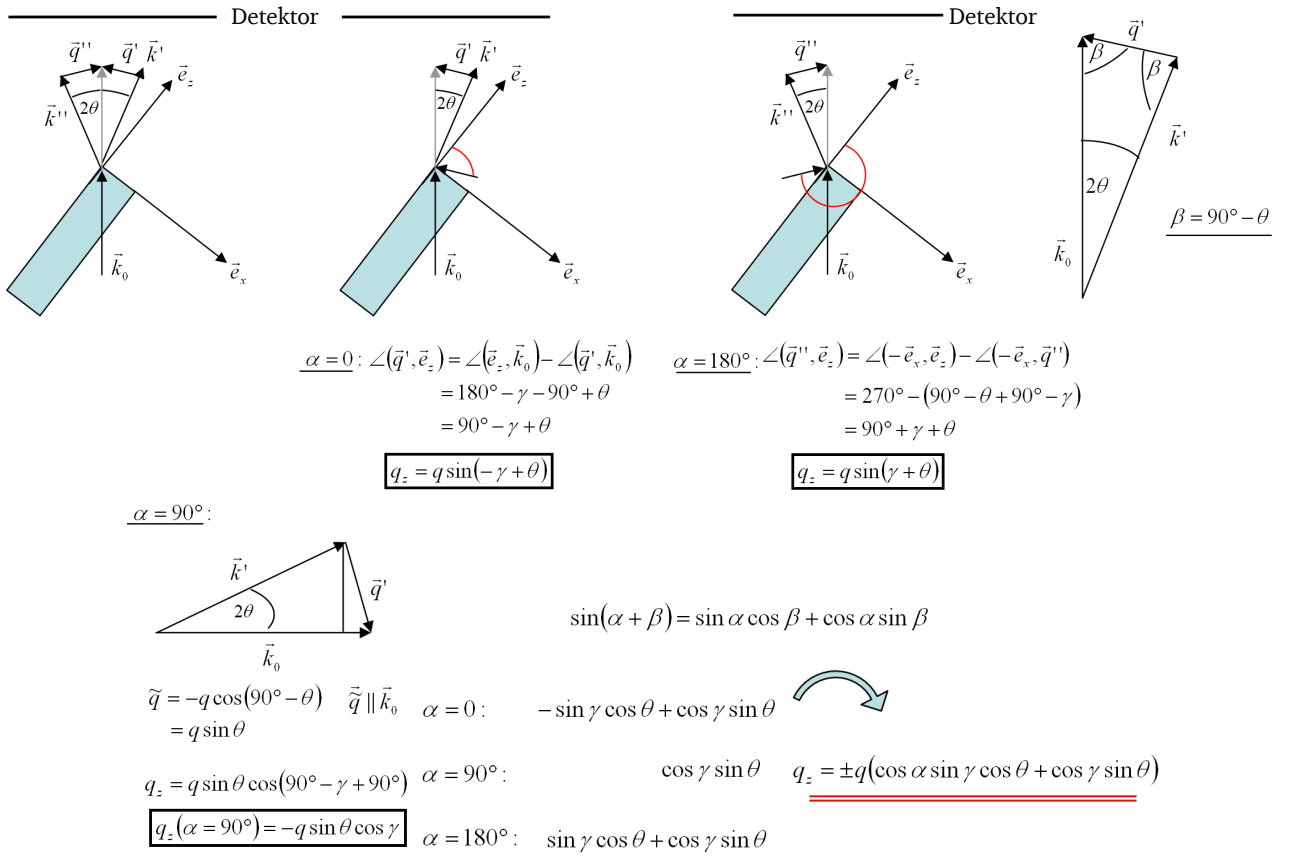


Abbildung A.3: Entwicklung der z-Komponente des Streuvektores; Hier ist das Vorgehen analog zum Fall der x-Komponenten.

Die z-Integration lässt sich unabhängig der anderen Variablen leicht lösen, wie schon in 2.1.2 bemerkt und ergibt Gleichung 2.9. Der Rest des Integrals ist nicht für beliebige Parameterkombinationen γ und α , aber für die Spezialfälle $\gamma = 0$, $\alpha = 0^\circ/180^\circ$ und $\alpha = 90^\circ/270^\circ$ analytisch lösbar.

A.2.1 Berechnung des Zylinder-Formfaktors für die Streuung in vertikale Detektorrichtung

$\alpha = 90^\circ/270^\circ$, γ beliebig

Setzt man in Gleichung A.2 $\alpha = 90^\circ/270^\circ$ ein, so vereinfacht sich der Ausdruck, abgesehen von der bereits gelösten z-Integration, zu

$$F(\vec{q}, \alpha = 90^\circ/270^\circ) = \frac{1}{\pi R^2 L} \int_0^{2\pi} \int_0^R \exp\{iq\rho' \sin \phi\} \rho' d\phi d\rho' \quad (\text{A.3})$$

Betrachtet man folgende Darstellung der Besselfunktion 0. Ordnung

$$J_0(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos(x \sin \phi) d\phi \quad (\text{A.4})$$

erkennt man, dass sich Gleichung A.3 mit $\exp\{a \sin x\} = \cos(a \sin x) + i \sin(a \sin x)$ in eine ähnliche Form bringen lässt. Zudem ist $\cos(\sin x)$ eine gerade π -periodische Funktion größer 0 und das Integral auf dem Intervall $(0; 2\pi)$ entspricht dem Vierfachen auf $(0; \pi/2)$. Dahingegen ist $\sin(\sin x)$ eine ungerade Funktion, deren Integral über dem Intervall $(0; 2\pi)$ verschwindet. Damit lässt sich

$$\int_0^R \rho' d\rho' \int_0^{2\pi} \exp\{iq\rho' \sin \phi\} d\phi = \int_0^R \rho' d\rho' 4 \int_0^{\pi/2} \cos(q\rho' \sin \phi) d\phi = \int_0^R \rho' d\rho' 4 \frac{\pi}{2} J_0(q\rho') \quad (\text{A.5})$$

umschreiben und lösen. Zudem gilt die Beziehung

$$\int_0^x x' J_0(ax') dx' = x \frac{J_1(ax)}{a} \quad (\text{A.6})$$

womit sich mit der Näherung für die Lösung der z-Integration Gleichung 2.10

$$F(q, \alpha = 90^\circ/270^\circ) = 2 \frac{J_1(qR)}{qR} \quad (\text{A.7})$$

ergibt.

A.2.2 Berechnung des Zylinder-Formfaktors für die Streuung in horizontale Detektorrichtung

$$\alpha = 0^\circ/180^\circ, \gamma > 0$$

Analog verläuft die analytische Berechnung des zylindrischen Formfaktors für den Spezialfall $\alpha = 0^\circ/180^\circ$, γ beliebig. Hier hilft eine zu A.4 äquivalente Darstellung der Besselfunktion nullter Ordnung

$$J_0(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \exp\{ix \cos \phi\} d\phi \quad (\text{A.8})$$

zur Auffindung der Lösung. Außerdem ist $\cos(\cos \phi)$ eine π -periodische Funktion größer 0 und lässt sich in analoger Weise an die Integrationsgrenzen anpassen, während $\sin(\cos \phi)$ auf dem Intervall $(0; 2\pi)$ verschwindet. Damit lässt sich Gleichung A.2 mit der entsprechenden Näherung für die Lösung der z-Integration zu Gleichung 2.11 lösen

$$F(q, \gamma > 0, \alpha = 0^\circ/180^\circ) = \frac{2\sqrt{2}}{q \sin \gamma L} \frac{J_1(qR \cos \gamma)}{qR \cos \gamma} \quad (\text{A.9})$$

A.3 Formfaktor eines Multischalenzylinders

Die Berechnung des Formfaktors eines Zylinder mit beliebigen Schalen erfolgt ähnlich der Berechnung des Zylinderformfaktors. In Abbildung A.4 ist eine Skizze dieses Falles zur Verdeutlichung dargestellt. Im Folgenden

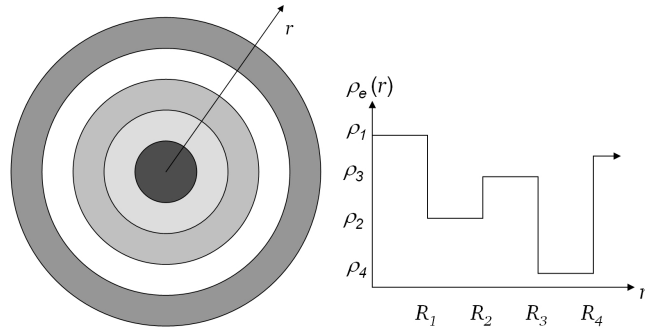


Abbildung A.4: Darstellung der schematischen Skizze (links) eines Elektronendichteprofiles (rechts) eines Multischalenzylinders

soll nun die analytische Berechnung des entsprechenden Formfaktors für den Spezialfall $\alpha = 90^\circ/270^\circ$ erläutert werden. Der allgemeine Ansatz lautet

$$F(q) \sim \rho_1 \int_0^{R_1} \int_0^{2\pi} \int_{-L/2}^{L/2} \exp\{iqr\} \rho' dz d\phi d\rho' + \rho_2 \int_{R_1}^{R_2} \int_0^{2\pi} \int_{-L/2}^{L/2} \exp\{iqr\} \rho' dz d\phi d\rho' + \dots \quad (\text{A.10})$$

Die wesentliche Veränderung im Vergleich zum einfachen Zylinder besteht in der abschnittsweisen Integration der Radien über konstante Elektronendichten. Die Integrationen über z und ϕ können wie im Fall des einfachen Zylinders durchgeführt werden. Es gibt lediglich zwei Situationen bei denen aufgepasst werden muss. Der Ausdruck A.6 ist definiert von 0 bis zu einer Grenze x' . Deshalb müssen die entsprechenden Integrale mit den

Grenzen (R_i, R_j) in jeweils zwei Integrale $(0, R_j)$ und $-(0, R_i)$ umgeschrieben werden. Dies führt zu folgenden Differenzenausdrücken in der Elektronendichte

$$F(q) \sim (\rho_1 - \rho_2) f(R_1) + (\rho_2 - \rho_3) f(R_2) + \dots \quad (\text{A.11})$$

Dabei ist die Funktion $f(R_x) = \frac{2\pi}{q} R_x J_1(qR_x)$. An dieser Stelle sei folgende Warnung angemerkt: Von den physikalischen Grundlagen der phasenrichtigen Aufsummation und der mathematisch richtigen Ausführung der Integration ergibt sich für die Elektronendichtekontraste vor den Vorfaktoren stets $\rho_{\text{innen}} - \rho_{\text{außen}}$. Man darf sich nicht dazu verleiten lassen $\rho_{\text{größer}} - \rho_{\text{kleiner}}$ zu verwenden, denn das führt zu falschen Interferenzbildern! Die nächste zu beachtende Stelle ist der Rand des Schalensystems, wenn man in die Matrix mit konstanter Dichte ρ_M übergeht. Der letzte Radius ist nach der obigen Nomenklatur R_{M-1} . Dadurch ergibt sich für die letzten beiden Summanten in der Integrationsreihe

$$F(q) \sim \rho_{M-1} \int_{R_{M-2}}^{R_{M-1}} \exp\{iqr\} \rho' d\rho' + \rho_M \int_{R_{M-1}}^{\infty} \exp\{iqr\} \rho' d\rho' + \dots \quad (\text{A.12})$$

Die beiden anderen Integrationen wurden der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Grenzen in der letzten Integration werden nun umgeschrieben zu $(0, \infty) - (0, R_{M-1})$, wobei die erste Integration das bekannte Ergebnis für Streuung an einer konstanten Elektronendichte $\delta(q)$, d.h. nicht beobachtbare Streuung in Vorwärtsrichtung, liefert. Damit endet die Integrationsreihe mit $\dots (\rho_{M-2} - \rho_{M-1}) f(R_{M-2}) + (\rho_{M-1} - \rho_M) f(R_{M-1})$. Für das Beispiel eines Zylinders mit einem Kern mit Elektronendichte ρ_i und einem inneren Radius R_i sowie einer Schale mit Elektronendichte ρ_s und äußerem Radius R_a sowie der angrenzenden Matrixelektronendichte ρ_M ergibt sich demnach

$$F(q) \sim (\rho_i - \rho_s) \frac{2\pi}{q} R_i J_1(qR_i) + (\rho_s - \rho_M) \frac{2\pi}{q} R_a J_1(qR_a) \quad (\text{A.13})$$

Mit diesem Ergebnis steht nun ein Ausdruck für ein Zylinder mit beliebig vielen zylindrischen Schalen zur Verfügung.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Skizze der Streugeometrie am Beispiel der Streuung an einem Zylinder	10
2.2	Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Detektorbildern der Streuung an einem Zylinder	11
2.3	Darstellung der Strukturfaktoren: harte Scheibchen und 2D hexagonales Gitter	14
2.4	Skizze der Streuung während des Füllprozesses einer Kapillaren mit einer homogenen Schmelze	16
2.5	Typisches Phasendiagramm für Diblock-Copolymere	19
3.1	Schematischer Aufbau der Röntgenstreuanlage	22
3.2	Abbildung beider in der Arbeit hauptsächlich verwendeten Probenhalter	23
3.3	Elektronenmikroskopische (REM) Bilder der Messung an ITPC-Proben.	25
3.4	Darstellung der chemischen Struktur von Bisphenol-A Polycarbonat	26
3.5	Elektronenmikroskopische Aufnahme von nanoporösem Aluminiumoxid und schematische Darstellung der Porengeometrie	27
3.6	Darstellung der chemischen Struktur von PECL und PIB	29
4.1	Darstellung der Ergebnisse der DSC-Messungen ausgewählter Proben	33
4.2	Darstellung der Streukurven des Homopolymers PECL bei verschiedenen Temperaturen	36
4.3	Quantitative Analyse der Fit-Parameter an die teilkristalline Struktur von PECL	37
4.4	Darstellung der temperaturabhängigen Viskosität der Homopolymere PIB und PECL	40
4.5	Darstellung der zeitlichen Abhängigkeit des Kontaktwinkels der Homopolymere PIB und PECL	42
4.6	3D-Darstellung der Streukurven des Abkühlexperimentes mit PIB-b-PECL Nr.5	44
4.7	Darstellung der Streukurven von PIB-b-PECL Nr.5 zu ausgewählten Temperaturen	45
4.8	Streukurven des Kühlexperiments oberhalb der Kristallisationstemperatur der zweiten Messreihe mit angefittem Intensitätsabfall und abgeschätztem Untergrund.	46
4.9	Inverse Maximalintensität der Lorentzkurve gegenüber der inversen Temperatur; Maximalintensitätsposition des Leiblerpeaks und Gyrationradius in Abhängigkeit der Temperatur	47
4.10	Darstellung der Peakflächen und Peakpositionen der Kristallisation für PIB-b-PECL Nr.5 und PECL im Vergleich	48
4.11	Beispiel einer Streukurve an PIB-b-PECL Nr.5 mit beiden Modellfunktionen und Temperaturverlauf des Wechselwirkungsparameters $\chi(N)$	50
4.12	Darstellung der Streukurve von PIB-b-PECL Nr.5 unter Abkühlung bei $T = 30^\circ\text{C}$ mit einer Modellfunktion für eine bcc-Struktur	51
4.13	Darstellung der Streukurven von PIB-b-PECL Nr.5 zu ausgewählten Temperaturen des Heizexperimentes	52
4.14	Streukurven der Probe PIB-b-PECL Nr.5 zu verschiedenen Zeiten der Lagerung bei Raumtemperatur.	53
4.15	Anisotropes 2D-Detektorbild mit logarithmischer Farbskalierung einer Messung an ITPC mit $\gamma = 20^\circ$ und schematisch eingezeichnetem Rechteckfilter	55
4.16	REM-Bilder zweier npAlox Proben nach einem vierstufigen und einem zweistufigen Herstellungsprozess	56
4.17	Streukurve der npAlox Probe eines vierstufigen Prozesses mit einem Fit der Modellfunktion	56
4.18	Streukurve der npAlox Probe eines zweistufigen Prozesses mit einer Beschreibung der Modellfunktion	57
4.19	Streukurven von ITPC-Proben mit verschiedenen Radien	59
4.20	Darstellung der Abhängigkeit des mittleren Porenradius von der Ätzzeit und der Abhängigkeit der Polydispersität von dem mittleren Porenradius	60

4.21	Darstellung der Streukurven der in-situ SAXS-Messungen ausgewählter Zeiten des Füllprozesses von PIB und PECL in ITPC und der Modellfunktionen	63
4.22	Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Streuintensität und Füllhöhe für die Füllung von PIB und PECL in ITPC-Nanoporen	64
4.23	Änderung des mittleren Porenradius im Verlauf des Füllprozesses für die Füllung mit PIB und PECL	65
4.24	Übersicht der Ergebnisse der Füllexperimente von PIB und PECL in ITPC	66
4.25	Änderung des mittleren Porenradius im Verlauf des Füllprozesses für die Füllung mit hochmolekularem PIB	67
4.26	Streukurven und zeitabhängige Abnahme der Streuintensität des Füllprozesses von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5 bei $T = 70\text{ °C}$	71
4.27	2D-Detektorbild und Streukurven der ITPC-Sonde gefüllt mit PIB-b-PECL Nr.5 senkrecht des Streubeitrages der zylindrischen Pore	73
4.28	Elektronendichteprofil eines Multischalen-Zylindermodells und schematische Zeichnung der Längenskalen des Diblock-Copolymeren in Bezug auf den Durchmesser einer zylindrischen Pore . . .	74
4.29	Streukurven der Füllung von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5 bei $T = 70\text{ °C}$ mit Darstellung der Modellfunktionen	75
4.30	Streukurven einer weiteren beispielhaften Füllung von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5 mit Darstellung von Modellfunktionen	77
A.1	Entwicklung der x-Komponente des Streuvektors	87
A.2	Entwicklung der y-Komponente des Streuvektors	87
A.3	Entwicklung der z-Komponente des Streuvektors	88
A.4	Beispielhaftes Elektronendichteprofil eines Multischalenzylinders	90

Tabellenverzeichnis

2.1	Positionen der Intensitätsreflexe für typische Mikrophasenstrukturen bezogen auf den jeweils ersten Reflex q^*	20
3.1	Darstellung der Parameter, die die Porengeometrie von nanoporösem Aluminiumoxid bestimmen (aus [40]). Anhand der Abhängigkeit der Porengeometrie von der im Herstellungsprozess angelegten Spannung können wichtige Größen eingestellt werden.	28
3.2	Übersicht einiger wichtiger Materialeigenschaften von PC, PIB und PECL	30
3.3	Übersicht wichtiger Eigenschaften des PIB-b-PECL Probensystems	31
4.1	Übersicht der Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen an den Polymeren	35
4.2	Zusammenfassung der strukturellen Parameterwerte der Probe PIB-b-PECL Nr.5	54
4.3	Übersicht der relevanten Parameterwerte nach einem Fit der Modellfunktionen an die Streukurven der npAlox-Proben	58
4.4	Übersicht der theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Parameterwerte für den Füllprozess von PIB und PECL in ITPC	65
4.5	Übersicht der Parameterwerte des Streumodells zur Beschreibung der Füllung von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5	76
4.6	Übersicht der Parameterwerte der Streumodelle an den Streukurven einer weiteren beispielhaften Füllung von ITPC mit PIB-b-PECL Nr.5	78

Literaturverzeichnis

- [1] P. Apel. Track etching technique in membrane technology. *Radiation Measurements*, 34:559 – 566, 2001.
- [2] Frank S. Bates and Glenn H. Fredrickson. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annual Review of Physical Chemistry*, 41:525–557, 1990.
- [3] www.bayermaterialscience.de. ...
- [4] www.bio-pro.de/biopolymere/. ...
- [5] J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke. *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons, Inc., fourth edition edition, 1999.
- [6] D. Cava, R. Gavara, J.M. Lagarón, and A. Voelkel. Surface characterization of poly(lactic acid) and polycaprolactone by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1148:86 – 91, 2007.
- [7] Laurence Dauginet-De Pra, Etienne Ferain, Roger Legras, and Sophie Demoustier-Champagne. Fabrication of a new generation of track-etched templates and their use for the synthesis of metallic and organic nanostructures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 196:81–88, 2002.
- [8] Warren DeSorbo. Ultraviolet Effects And Aging Effects On Etching Characteristics Of Ion Tracks In Polycarbonate Film. *Nuclear Tracks And Radiation Measurements*, 3:13–32, 1979.
- [9] Rafael M. Digilov. Capillary Rise of a Non-Newtonian Power Law Liquid: Impact of the Fluid Rheology and Dynamic Contact Angle. *Langmuir*, 24:13663 – 13667, 2008.
- [10] E.A. DiMarzio, C.M. Guttman, and J.D. Hoffman. Calculation of Lamellar Thickness in a Diblock Copolymer, One of Whose Components is Crystalline. *Macromolecules*, 13:1194 – 1198, 1980.
- [11] D.I. Dimitrov, A. Milchev, and K. Binder. Capillary Rise in Nanopores: Molecular Dynamics Evidence for the Lucas-Washburn Equation. *Physical Review Letters*, 99:054501–1 – 054501–4, 2007.
- [12] H Edwards. Surface Tensions of Liquid Polyisobutylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 12:2213 – 2224, 1968.
- [13] Martin Engel, Bernd Stühn, Jörg J. Schneider, and Maike Naumann. Small-angle X-ray scattering (SAXS) off parallel, cylindrical well-defined nanopores: from random pore distribution to highly ordered samples. *Applied Physics A*, 97:99–108, 2009.
- [14] N. Fatkullin, R. Kimmich, E. Fischer, Mattea C., U. Beginn, and Kroutieva M. The confined-to-bulk dynamics transition of polymer melts in nanoscopic pores of solid matrices with varying pore diameter. *New Journal of Physics*, 6:1 – 13, 2004.
- [15] E. Ferain and R. Legras. Characterisation of nanoporous particle track etched membrane. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 131:97 – 102, 1997.
- [16] L.J. Fetters, W.W. Graessley, and A.D. Kiss. Viscoelastic Properties of Polyisobutylene Melts. *Macromolecules*, 24:3136 – 3141, 1991.
- [17] R.L. Fleischer, Price P.B., R.M. Walker, and E.L. Hubbard. Track Registration in Various Solid-State Nuclear Track Detectors. *Physical Review*, 133(5A):A1443 – A1449, 1964.

-
- [18] T.G.Jr. Fox and P.J. Flory. Intrinsic Viscosity-Temperature Relationships for Polyisobutylene in Various Solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 73(5):1909 – 1915, 1951.
- [19] Pépy Gérard and Kuklin Alexandr. An orientation process to study nuclear membranes by small angle neutron scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 185:198–203, 2001.
- [20] Simon Gruener, Tommy Hofmann, Dirk Wallacher, Andriy V. Kityk, and Patrick Huber. Capillary rise of water in hydrophilic nanopores. *Physical Review E*, 79:067301–1 – 067301–4, 2009.
- [21] André Guinier. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Dover Publ, New York, NY, 1994.
- [22] Ian Hamley. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford Science Publications, 1999.
- [23] Marianne Heckmann and Barbara Drossel. Cylindrical Phase of Block Copolymers in Thin Films. *Macromolecules*, 41(20):7679 – 7686, 2008.
- [24] B. Holzer, A. Lehmann, B. Stühn, and M. Kowalski. Asymmetric diblock copolymers near the microphase separation: limitations of mean field theory. *Polymer*, 32(11):1935–1942, 1991.
- [25] T.C. Huang, H. Toraya, T.N. Blanton, and Y. Wu. X-ray Powder Diffraction Analysis of Silver Behenate, a Possible Low-Angle Diffraction Standard. *Journal of Applied Crystallography*, 26:180 – 184, 1993.
- [26] Douglas S. Hubbell and Stuart L. Cooper. Segmental Orientation in Blends of Poly(epsilon-Caprolactone) with Poly(vinyl Chloride) and Nitrocellulose. *Journal of Polymer Science*, 15:1143 – 1161, 1977.
- [27] P. Huber, S. Grüner, C. Schäfer, K. Knorr, and A.V. Kityk. Rheology of liquids in nanopores: A study on the capillary rise of water, n-Hexadecane and n-Tetracosane in mesoporous silica. *European Physical Journal Special Topics*, 141:101 – 105, 2007.
- [28] Susumu Iwabuchi, Volker Jaacks, and Werner Kern. On the Thermal Degradation of Poly-epsilon-caprolactone. *Macromolecular Chemistry*, 177:2675 – 2679, 1976.
- [29] Ravinath Kausik, Carlos Mattea, Nail Fatkullin, and Rainer Kimmich. Confinement effect of chain dynamics in micrometer thick layers of a polymer melt below the critical molecular weight. *The Journal of Chemical Physics*, 124:114903–1 – 114903–5, 2006.
- [30] W.H. Keesom, R.L. Zelenka, and C.J. Radke. A Zeta-Potential Model for Ionic Surfactant Adsorption on an Iogenic Hydrophobic Surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 125(2):575 – 585, 1988.
- [31] www.kruss.de/de/theorie.html. ...
- [32] Ludwik Leibler. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules*, 13:1602–1617, 1980.
- [33] Richard Lucas. Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. *Kolloid Zeitschrift*, 23:15 – 22, 1918.
- [34] James E. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, 1999.
- [35] Hideki Masuda, Hidetaka Asoh, Mitsuo Watanabe, Kazuyuki Nishio, Masashi Nakao, and Toshiaki Tamamura. Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina. *Advanced Materials*, 13(3):189 – 192, 2001.

-
- [36] G.B. McKenna. Confit III. Summary and Perspectives on Dynamics in Confinement. *The European Physical Journal Special Topics*, 141:291 – 301, 2007.
- [37] P. Mittelbach and G. Porod. Zur Röntgenkleinwinkelstreuung verdünnter kolloider Systeme - Die Berechnung der Streukurven von Parallelepipeden. *Acta Physica Austriaca*, 14:185, 1961.
- [38] Shuichi Nojima, Kazunori Kato, Satoru Yamamoto, and Tamaichi Ashida. Crystallization of Block Copolymers 1. Small-Angle X-ray Scattering Study of an epsilon-Caprolactone-Butadiene Diblock Copolymer. *Macromolecules*, 25:2237 – 2242, 1992.
- [39] Shuichi Nojima, Noriyuki Kikuchi, Awaludin Rohandi, Satoshi Tanimoto, and Shintaro Sasaki. Melting Behavior of Poly(e-caprolactone)-block-Polybutadiene Copolymers. *Macromolecules*, 32:3727 – 3734, 1999.
- [40] J.P. O’Sullivan and G.C. Wood. The morphology and mechanisms of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 317:511 – 543, 1970.
- [41] T. Ouhadi, C. Stevens, and Ph. Teyssié. Study of Poly-epsilon-caprolactone Bulk Degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 20:2963 – 2970, 1976.
- [42] Jerome K. Percus and George J. Yevick. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. *The Physical Review*, 110(1):1 – 13, 1958.
- [43] Oliver Persenaire, Michael Alexandre, Philippe Degée, and Phillipe Dubois. Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(epsilon-caprolactone). *Biomacromolecules*, 2:288 – 294, 2001.
- [44] Gérard Pépy, Emmanuel Balanzat, Bruno Jean, Aleksandr Kuklin, Nadejda Sertova, and Marcel and Toulemonde. Nanochannels in track-etched membranes. *Journal of Applied Crystallography*, 36:649 – 651, 2003.
- [45] Gérard Pépy, Peter Boesecke, Aleksandr Kuklin, Emmanuel Manceau, Birgitta Schiedt, Zuzanna Siwy, Marcel Toulemonde, and Christina Trautmann. Cylindrical nanochannels in ion-track polycarbonate membranes studied by small-angle X-ray scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 40:388–392, 2007.
- [46] P. B. Price and R. M. Walker. Chemical Etching of Charged-Partical Tracks in Solids. *Journal of Applied Physics*, 33(12):3407 – 3412, 1962.
- [47] Ryong-Joon Roe. *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press, 2000.
- [48] Yaakov Rosenfeld. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid in D dimensions: Structure factors for the hard-disc (D=2) mixtures in simple explicit form. *Physical Review A*, 42(10):5978–5989, 1990.
- [49] Wilhelm Ruland and Bernd Smarsly. SAXS of self-assembled nanocomposite films with oriented two-dimensional cylinder arrays - an advanced method of evaluation. *Applied Crystallography*, 38:78–86, 2005.
- [50] Jörg J. Schneider, Jörg Engstler, Karl P. Budna, Christian Teichert, and Steffen Franzka. Freestanding, Highly Flexible, Large Area, Nanoporous Alumina Membranes with Complete Through-Hole Pore Morphology. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 12:2352–2359, 2005.
- [51] Mario Schwab and Bernd Stühn. Thermotropic Transition from a State of Liquid Order to a Macrolattice in Asymmetric Diblock Copolymers. *Physical Review Letters*, 76(6):924–927, 1996.

-
- [52] Frederick Seitz. On the Disordering of Solids by Action of Fast Massive Particles. *Discussions of the Faraday Society*, 5:271 – 282, 1949.
- [53] A.N. Semenov. Microphase Separation in Diblock-Copolymer Melts: Ordering of Micelles. *American Chemical Society*, 22:2849 – 2851, 1989.
- [54] Kyusoon Shin, Sergei Obukhov, Jiun.Tai Chen, June Huh, Yoontae Hwang, Soonchun Mok, Priyanka Dobriyal, Pappannan Thiagarajan, and Thomas P. Russell. Enhanced mobility of confined polymers. *Nature Materials*, 6:961 – 965, 2007.
- [55] G. Sivalingam and Giridhar Madras. Thermal degradation of poly (epsilon-caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*, 80:11–16, 2003.
- [56] M. Steinhart, J.H. Wendorff, A. Greiner, R.B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, and U. Gösele. Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates. *Science*, 296:1997, 2002.
- [57] Martin Steinhart, Ralf B. Wehrspohn, Ulrich Gösele, and Joachim H. Wendorff. Nanotubes by Template Wetting: A Modular Assembly System. *Angewandte Chemie International Edition*, 43:1334 – 1344, 2004.
- [58] Martin Steinhart, Joachim H. Wendorff, and Ralf B. Wehrspohn. Nanotubes à la Carte: Wetting of Porous Templates. *ChemPhysChem*, 4:1171 – 1176, 2003.
- [59] Norbert Striebeck. *X-Ray Scattering of Soft Matter*. Springer Laboratory, Springer eBook Collection, Chemistry and Materials Science [Dig. Serial], Springer-11644 [Dig. Serial]. Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg, 2007.
- [60] Gert R. Strobl. *The physics of polymers - concepts for understanding their structures and behavior*. Springer, Berlin [u.a.], 2., corr. ed edition, 1997.
- [61] T. Vilgis and A. Halperin. Aggregation of Coil-Crystalline Block-Copolymers: Equilibrium Crystallization. *Macromolecules*, 24:2090 – 2095, 1991.
- [62] Christian Vogel and Heinz W. Siesler. Thermal Degredation of Poly(epsilon-caprolactone), Poly(L-lactid acid) and their Belnds with Poly(3-hydroxy-butyrate) Studied by TGA/FT-IR Spectroscopy. *Macromolecular Symposia*, 265:183 – 194, 2008.
- [63] Edward W. Washburn. The Dynamics Of Capillary Flow. *The Physical Review*, 17(3):273 – 283, 1921.
- [64] Mark Douglas Whitmore and Jaan Noolandi. Theory of Crystallizable Block Copolymer Blends. *Macromolecules*, 21:1482 – 1496, 1988.
- [65] Hongqi Xiang, Kyusoon Shin, Taehyung Kim, Sung In Moon, Thomas J. McCarthy, and Thomas P. Russell. Block Copolymers under Cylindrical Confinement. *Macromolecules*, 37:5660 – 5664, 2004.
- [66] D.A. Young. Etching of Radiation Damage in Lithium Flouride. *Nature*, 182(463):375 – 377, 1958.
- [67] Bin Yu, Pingchuan Sun, Tiehong Chen, Qinghua Jin, Datong Ding, and Baohui Li. Confinement-Induced Novel Morphologies of Block Copolymers. *Nano Letters*, 96:138306–1 – 138306–4, 2006.
- [68] Fajun Zhang and Bernd Stühn. Composition fluctuation and domain spacing of low molar weight PEO-PPO-PEO triblock copolymers in the melt, during crystallization and in the solid state. *Colloid and Polymer Science*, 284(8):823 – 833, 2006.

-
- [69] Fajun Zhang and Bernd Stühn. Crystallization and melting behavior of low molar weight PEO-PPO-PEO triblock copolymers. *Colloid Polymer Science*, 285(4):371 – 379, 2007.
- [70] Mingfu Zhang, Priyanka Dobriyal, Jiun-Tai Chen, and Thomas P. Russell. Wetting Transition in Cylindrical Alumina Nanopores with Polymer Melts. *Nano Letters*, 6(5):1075 – 1079, 2006.

LEBENS LAUF



Persönliche Daten:

Name: Martin Engel
geboren am: 07.12.1977
Nationalität: deutsch
Familienstand: verheiratet
Konfession: römisch-katholisch

Schulbildung:

1984 - 1988 Grundschole in Weiterstadt-Braunshardt
1988 - 1994 Albrecht-Dürer-Schule, Gesamtschule in Weiterstadt
1994 - 1997 Eleonorenschule, Gymnasium in Darmstadt
Abschluss: Abitur

Berufsausbildung:

1997 - 1999 abgeschlossene Berufsausbildung
als Chemielaborant bei Merck KGaA in Darmstadt

Berufstätigkeit:

2000 - 2001 bei Merck KGaA als Chemielaborant in der
physikalischen Flüssigkristallforschung

Studium:

2001 Studium der Fachrichtung Physik an der
Technischen Universität Darmstadt

2006 Diplomarbeit am Deutschen Kunststoff Institut (DKI)
Abschluss: Diplom-Physiker

2009 Promotion an der Technischen Universität Darmstadt
Abschluss: Dr. rer. nat.